



HAL
open science

Etude de l'auto-assemblage de copolymères à blocs induit par photopolymérisation pour l'impression 3D

Loïc Buchon

► **To cite this version:**

Loïc Buchon. Etude de l'auto-assemblage de copolymères à blocs induit par photopolymérisation pour l'impression 3D. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2023. Français. NNT : 2023MULH6527 . tel-04620537

HAL Id: tel-04620537

<https://theses.hal.science/tel-04620537>

Submitted on 21 Jun 2024

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

Université de Haute Alsace

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

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

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury Pr. Odile FICHET, et Dr. Malek NECHAB, d'avoir accepté de lire ce manuscrit et d'évaluer mes travaux.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet PIMPS-3D (Polymerization Induced Micro-Phase Separation for 3D printing), qui regroupe deux laboratoires de recherche académiques, l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à Pau, et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) où a été réalisée cette thèse, ainsi qu'un partenaire industriel, le Groupement de Recherche de LACQ (GRL) d'Arkema. Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche pour le soutien financier de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements au Pr. Vincent ROUCOULES, le directeur de l'IS2M, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Laurent RUBATAT ainsi que les membres de l'IPREM qui ont travaillé sur ce sujet. Merci pour vos conseils et les échanges que nous avons pu avoir.

Je souhaite remercier l'équipe du GRL pour la synthèse des Flexibloc mais aussi pour les nombreuses analyses LAC. Merci également à Anne-Laure BROCAS pour tous les échanges autour de cette technique et pour ses conseils tout au long de ce projet.

Je tiens à remercier sincèrement Jacques LALEVEE, mon directeur de thèse, de m'avoir donné la chance de faire partie de son équipe et de m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années de thèse. Je le remercie aussi pour tous ses conseils, pour les connaissances qu'il m'a transmises, et pour son attitude positive même quand les résultats n'étaient pas ce que nous espérions. Je remercie chaleureusement Jean-Michel BECHT, mon co-directeur de thèse, pour tous ses conseils lors de la rédaction de ce manuscrit. Je le remercie également pour sa patience et sa confiance. Merci aussi pour toutes les connaissances que vous m'avez transmises, que ce soit durant la thèse ou pendant mes années de fac.

J'exprime aussi mes remerciements aux membres de l'IS2M qui m'auront aidé durant cette thèse. Merci plus particulièrement à Cyril pour son aide avec la RMN, qui aura été par moment très capricieuse pendant cette thèse. Merci aussi à Gautier, pour son aide avec les caractérisations mécaniques et les échanges toujours enrichissants autour des différentes techniques. Merci également au Dr Didier LE NOUEN, pour les analyses RMN et plus

particulièrement RMN DOSY, ainsi que pour les discussions passionnantes autour de ces techniques.

Mes remerciements sont aussi adressés à tous les membres de mon groupe de recherche, passé comme présent, Haifaa, Nöelle, Valentine, Serife, Tuba, Marie, Fatima, Axelle, Estelle, Qiang, Yijun, Ahmad, Mahmoud, Romain, Alexis, Alex, Adel, Maxime, Rafael, Antony, Michael, Céline, pour vos conseils, votre aide, la bonne ambiance et les bons moments passés dans cette équipe. Je tiens à remercier plus particulièrement Fabrice pour son aide avec les analyses RPE ainsi que les discussions toujours très intéressantes sur cette technique. Merci également à Elodie, pour ton aide ainsi que tes conseils sur les synthèses et la RMN et ton soutien quand celle-ci était en panne... Sans toi, le labo de chimie orga aurait été bien vide !

Je tiens aussi remercier chaudement mes camarades de bureau (et de galère), passé comme actuel, sans vous ces trois années n'auraient pas été les mêmes ! Merci à Chloé, Aurore, Valentin, pour vos conseils lors de mon arrivée, votre soutien, et la bonne ambiance que vous avez su créer dans ce bureau. Merci aussi à Wejden, Qing, Cloé, Keynaz, de m'avoir soutenu pendant la période de rédaction. Je vous souhaite, à toutes les quatre, plein de réussite dans la suite de vos thèses !

Sébastien, je te remercie pour ton énergie, ton optimisme et ta joie, tu auras apporté beaucoup de fun dans ce bureau ! Merci de m'avoir suivi dans mes délires et mes craquages ! Merci aussi pour tes relectures et tes quelques conseils de rédaction !

Merci à Ferial, pour ton soutien, tes discussions sans jugement, et tes constats souvent pertinents ! Merci de m'avoir supporté pendant ces trois ans ! Tu auras apporté un peu de calme dans ce bureau !

Merci à Marc, pour tous les moments musicaux durant ces trois années et les quelques découvertes de groupes ! Merci pour toutes les discussions passionnantes, que ce soit scientifiques ou autour du cinéma ! Je te remercie aussi pour tes conseils en informatique !

Je vous remercie tous les trois pour tous les bons moments passés ensemble !

Je passe ensuite une dédicace à la stagiaire que j'ai pu encadrer, Fanny. Ça aura été un plaisir de travailler avec toi. Merci pour ta motivation et ta bonne humeur, même quand les synthèses ne fonctionnaient pas.

Je tiens à adresser la suite de mes remerciements à Grégoire, mon camarade sur ce sujet de thèse ! Tout d'abord, je tiens à te remercier pour toutes les analyses AFM que tu as

faites, sans toi cette thèse n'aurait pas d'aussi jolies images. Mais surtout, Merci pour toutes les discussions, ta disponibilité quand j'avais des questions, pour tes bonnes idées et ta bonne humeur ! J'espère qu'on aura l'occasion de se croiser en direct !

Je ne peux poursuivre ces remerciements sans évoquer mes Amis.

Seb, mon binôme de TP (et de babyfoot) absolument génial pendant la Licence, qui depuis est devenu un très bon ami. Je te remercie pour ta bonne humeur constante et ton sens de l'humour ! Tu m'auras apporté beaucoup de joie depuis qu'on se connaît !

Merci à Nicolas, pour tous tes conseils avisés, de m'avoir écouté râler quand j'étais face à une bizarrerie, et pour m'avoir remotivé juste après ! Merci pour toutes les après-midi passées ensemble à terminer des jeux. Ton amitié m'est précieuse ! Maintenant, c'est à ton tour de finir ta thèse ! Courage !

Merci à mes deux « Bras cassés » préférés, Anne-Laure et Jérôme ! Je vous remercie pour votre soutien et votre amitié à toutes épreuves ! Merci, pour votre écoute, votre compréhension, et de me supporter depuis si longtemps ! Votre amitié m'est très chère ! Anne-Laure, je te remercie de m'avoir suivi dans toutes mes folies ! on aura fini par le faire ce cosplay ! Jérôme, c'est un plaisir de te connaître depuis si longtemps ! Merci d'avoir partagé toutes tes passions avec moi !

Enfin, je souhaite dire un immense Merci à mes chers Parents ! Merci pour votre soutien, vos encouragements, votre écoute, votre confiance ! Merci pour tous les sacrifices que vous avez faits pour me permettre d'en arriver là ! Cette thèse, c'est en partie grâce à vous ! Mille fois Merci !

We were Here !

Sommaire général

<u>Introduction générale</u>	2
Contexte	2
Introduction	2
Références	8
<u>Partie I : Etat de l'art</u>	13
Chapitre 1 : La polymérisation radicalaire	15
1. Généralités sur la polymérisation radicalaire	16
1.1. L'amorçage.....	16
1.2. La propagation.....	17
1.3. La terminaison	17
1.4. Les réactions de transfert.....	18
2. La polymérisation radicalaire contrôlée.....	19
2.1. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides.....	20
2.2. La désactivation réversible par transfert d'atomes	21
2.3. La polymérisation par réaction de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT).....	22
3. Les méthodes d'amorçage de la polymérisation	23
3.1. Amorçage par voie thermique	23
3.2. Amorçage photochimique : la photopolymérisation	25
3.2.1. Les photoamorceurs de Type I	26
3.2.2. Les photoamorceurs de Type II	28
4. Limitations de la photopolymérisation radicalaire.....	29
4.1. Inhibition de la polymérisation par le dioxygène	29
4.2. Le retrait	32
4.3. Difficulté de pénétration de la lumière	33

5. Amorçage photothermique.....	34
6. Conclusion	36
7. Références	37
Chapitre 2 : Impression 3D	45
1. Développement de l'impression 3D.....	45
2. Fonctionnement de l'impression 3D	46
3. Différentes technologies de fabrication additive.....	47
3.1. L'impression 3D par extrusion de matière	48
3.1.1. Dépôt de filament fondu	48
3.1.2. Impression par jet d'encre	49
3.2. Fusion sur lit de poudre	50
3.3. L'impression par jet de matière	52
3.4. Impression 3D par photopolymérisation ou « VAT polymérisation »	53
3.4.1. Impression par SLA.....	55
3.4.2. Impression par DLP.....	56
3.4.3. Impression par LCD	57
4. Accès à la nanostructure.....	59
4.1. Impression à deux photons	59
4.2. Modification de la chimie des résines : le procédé PIMPS en impression 3D.....	61
5. Conclusion	63
6. Références	65
Chapitre 3 : Le procédé PIMPS (Polymerization Induced Micro-Phase Separation) ..	73
1. Les copolymères.....	74
2. Auto-assemblage de copolymères à blocs.....	75
3. Propriétés mécaniques.....	77
4. Intérêt du procédé PIMPS	78
5. Conclusion	79
6. Références	81

Partie II: Synthèses de nouveaux photoamorceurs dérivés d'oxyde de diphénylphosphine..... 85

Synthèses de nouveaux photoamorceurs dérivés d'oxydes de diphénylphosphine..... 87

1. Résumé.....	87
2. Références	90
3. Abstract	92
4. Introduction	93
5. Results and discussion	96
5.1. Molecular design	96
5.2. Syntheses of Photoinitiators (ADPO-1, CPO-2, CPO-3, FPO-1)	97
5.3. Absorption properties of the synthesised photoinitiators	98
5.4. Photoinitiation efficiency of the new photoinitiators in photopolymerisation....	100
5.4.1. With 0.1 wt% of photoinitiators in the resins	100
5.4.2. With 1 wt% of photoinitiators in the resins	101
5.5. Storage stability of the synthesised photoinitiators	102
5.6. 3D printing using the synthesised photoinitiators	103
5.7. Cytocompatibility of the synthesised photoinitiators	104
5.7.1. In vitro cytocompatibility of ADPO-1.....	104
6. Conclusion	106
7. Materials and Methods	107
7.1. Photoinitiators syntheses	107
7.1.1. Synthesis of ADPO-1:	107
7.1.2. Synthesis of CPO-2:	108
7.1.3. Synthesis of CPO-3:	109
7.1.4. Synthesis of FPO-1:.....	110
7.2. Other chemicals	111
7.3. UV-Vis Spectroscopy	111
7.4. RT-FTIR Spectroscopy	111
7.5. In vitro cytotoxicity of the ADPO-1.....	111

7.6. 3D Printings experiments	112
8. Perspectives de l'article.....	113
9. References	115
<u>Partie III : Photopolymérisation avec le Flexibloc</u>	119
Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation	121
1. Influence des différents composants d'une résine sur la cinétique de polymérisation.....	121
1.1. Influence du type de monomère sur la cinétique.....	124
1.2. Influence de la viscosité des monomères acryliques.....	125
2. Influence des photoamorceurs sur la cinétique de polymérisation	129
2.1. Influence du type de photoamorceur	130
2.2. Influence de la quantité de photoamorceur	131
3. Influence du dioxygène	133
3.1. Avec le BAPO	133
3.2. Avec l'ITX	134
3.3. Sans Flexibloc	135
4. Influence du type de Flexibloc.....	137
4.1. Avec le BAPO	138
4.2. Avec l'ITX	139
4.3. Opacité des échantillons	140
5. Influence de la quantité de Flexibloc	141
5.1. Avec le BAPO	142
5.2. Avec l'ITX	143
6. Influence de l'introduction d'un homopolymère non réactif.....	145
6.1. Avec le BAPO	145
6.2. Avec ITX.....	146
7. Analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE).....	148

8. Conclusion	149
9. Références	152
Chapitre 2 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux	157
1. Impression 3D	158
2. Analyses LAC	164
2.1. Avec le BAPO	164
2.1.1. Influence du monomère	165
2.1.2. Influence du Flexibloc	168
2.2. Avec l'ITX	171
3. Analyses DSC	175
3.1. Mesure de Tg des polymères acryliques après photopolymérisation	176
3.2. Influence du taux de conversion	177
3.3. Avec le BAPO	178
3.3.1. Influence des différents Flexibloc	178
3.3.2. Influence de la quantité de macro-amorceur	179
3.4. Influence du photoamorceur	180
3.5. Avec l'ITX	181
3.5.1. Influence des différents Flexibloc	181
3.5.2. Influence de la quantité de Flexibloc	182
4. Tests de traction	183
5. Analyse AFM	188
5.1. Avec le BAPO	188
5.1.1. Influence du Flexibloc	188
5.1.2. Influence de la concentration en Flexibloc	190
5.1.3. Influence de la cinétique de polymérisation	191
5.1.4. Analyses AFM d'un système à base de CTFA	192
5.2. Influence du type de photoamorceur	194
5.3. Avec l'ITX	195
5.3.1. Influence de la concentration en Flexibloc	195
5.3.2. Influence du type de Flexibloc	197
6. Conclusion	199

7. Références	202
Chapitre 3 : Polymérisation par voie photothermique	207
1. Caractérisation d'un système modèle	208
1.1. Composés utilisés pour la préparation des résines	208
1.2. Influence du colorant	210
1.3. Influence du monomère	211
1.4. Influence de la quantité de BlocBuilder	212
1.5. Suivi par caméra thermique des réactions de polymérisation	213
1.6. Influence de l'oxygène	215
1.7. Conclusion pour le système modèle	217
2. Utilisation de l'effet photothermique avec le Flexibloc	217
2.1. Systèmes étudiés	217
2.2. Température d'amorçage du Flexibloc	218
2.3. Test d'amorçage photothermique	218
3. Conclusion	221
4. Références	222
<u>Partie IV : Développement de nouveaux macro-coamorceurs comme agents structurants</u>	223
Chapitre 1 : Synthèse de nouveaux macro-coamorceurs et applications en photopolymérisation	225
1. Modification du Flexibloc	225
1.1. Synthèses étudiées	226
1.1.1. Mode opératoire proposé	226
1.1.2. Analyses SEC	228
1.1.3. Analyse par RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)	229
1.2. Suivi en photopolymérisation	231
1.3. Modification du Flexibloc D1 sans styrène avec une amine tertiaire	233
1.3.1. Mode opératoire proposé	233

1.3.2. Analyses SEC	236
1.3.3. Analyses par RMN DOSY.....	237
1.4. Utilisation du composé (LB-285) obtenu en photopolymérisation	238
2. Synthèse d'un macro-coamorceur à base de polyacrylate de butyle portant une amine tertiaire	240
2.1. Synthèses étudiées	240
2.2. Analyses SEC.....	245
2.3. Analyses RMN DOSY	246
2.4. Caractérisation des macro-coamorceurs : Mesure de Tg	247
3. Réactivité des résines avec les macro-coamorceurs.....	248
3.1. Influence de la quantité de macro-coamorceur	249
3.2. Opacité des échantillons	252
3.3. Influence des macro-coamorceurs.....	254
3.4. Comparaison avec un système contenant du BAPO	256
4. Conclusion	257
5. Références.....	259
Chapitre 2 : Impression 3D et influence du macro-coamorceur sur les propriétés mécaniques.....	265
1. Impression 3D avec les macro-coamorceurs.....	266
2. Analyses SEC.....	269
3. Analyses LAC.....	271
4. Caractérisations des polymères par RMN DOSY	274
5. Influence des macro-coamorceurs sur la microstructure des polymères obtenus	277
5.1. Analyses SAXS (Small-Angle X-ray Scattering).....	277
5.2. Analyses AFM.....	278
5.2.1. Influence du macro-coamorceur sur la structuration	279
5.2.2. Influence de la composition du macro-coamorceur sur la structuration.....	281
6. Influence des macro-coamorceurs sur les propriétés finales.....	283
6.1. Influence des macro-coamorceurs sur la Tg.....	284

6.1.1. Influence de la fraction de macro-coamorreur	284
6.1.2. Influence de la fraction d'amine dans le macro-coamorreur.....	285
6.1.3. Influence de la méthode d'irradiation.....	287
6.2. Influence des macro-coamorreurs sur les propriétés mécaniques.....	288
6.2.1. Influence de l'ajout de macro-coamorreur	288
6.2.2. Influence de la composition du macro-coamorreur sur les propriétés mécaniques...	290
7. Conclusion	292
8. Références	295
<u>Conclusions et perspectives</u>	298
<u>Matériels et méthodes</u>	305
1. Spectroscopie UV-visible.....	305
2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps réel (RT-FTIR).....	306
3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	308
3.1. RMN ^1H ^{13}C et ^{31}P	308
3.2. RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)	309
4. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	309
5. Spectrométrie de masse.....	310
6. Suivi des polymérisations par caméra thermique.....	311
7. Impression 3D	312
8. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	313
9. Chromatographie liquide d'adsorption (LAC).....	314
10. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	315
11. Test de traction.....	316
12. Microscopie à force atomique (AFM).....	316
13. Diffusion des rayons X aux petits angles	318
14. Références	320

Introduction générale

Introduction générale

Contexte

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un Projet de Recherche Collaborative avec une Entreprise, soutenu financièrement par l'Agence Nationale de Recherche (ANR PRCE). Le projet, appelé PIMPS-3D (Polymerization Induced Micro-Phase Separation pour l'impression 3D), regroupe trois partenaires, dont deux académiques :

- L'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à PAU où les caractérisations des propriétés finales des matériaux, telles que la micro/nanostructuration, ont été réalisées.
- L'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) où les suivis cinétiques des photopolymérisations, ainsi que les synthèses de nouveaux photoamorceurs et macro-coamorceurs ont été effectuées.

Ainsi qu'un partenaire industriel :

- Le Groupement de Recherche de Lacq (GRL) d'Arkema, qui synthétise et fournit les macro-amorceurs Flexibloc utilisé dans le cadre du procédé PIMPS en photopolymérisation. Ce partenaire a aussi réalisé les analyses de chromatographie liquide d'adsorption (LAC) sur les polymères finaux.

L'objectif de cette thèse a été d'appliquer le procédé PIMPS à l'impression 3D par photopolymérisation afin d'obtenir des matériaux nanostructurés innovants avec des propriétés mécaniques contrôlées, mais aussi recyclables grâce à l'utilisation de polymères thermoplastiques.

Introduction

Actuellement, les polymères font partie des matériaux les plus répandus. Ces matériaux possèdent de multiples avantages tels qu'une mise en forme rapide, ainsi qu'une densité plus faible que certains métaux, tout en ayant des propriétés mécaniques comparables, voire supérieures¹. Ce faisant, les polymères ont trouvé des applications dans des secteurs variés, que

ce soit dans la vie quotidienne, avec les emballages plastiques, les adhésifs, les revêtements, ou dans des domaines plus avancés, tels que l'aéronautique, la médecine ou l'électronique²⁻⁷.

Plusieurs méthodes permettent de produire des polymères. Le procédé qui a été le plus utilisé pour former ces matériaux se base sur un amorçage thermique de la réaction de polymérisation⁸. Cette méthode est l'une des plus accessibles et permet de produire aisément des matériaux composites. Toutefois, la consommation importante d'énergie, liée au chauffage nécessaire pour amorcer la polymérisation, et l'utilisation de solvants, entraînant une émission de composés organiques volatils (COV), rendent cette méthode de polymérisation de moins en moins adaptée au contexte actuel⁹. En effet, dans le but de limiter l'impact environnemental des activités humaines, des procédés plus écologiques, moins énergivores et moins polluants, sont recherchés¹⁰. Un des procédés apparaissant comme une alternative viable est la photopolymérisation.

La photopolymérisation consiste en la formation d'un polymère fonctionnel, suite à l'irradiation d'une résine contenant en particulier un monomère/oligomère et un photoamorceur. Ce procédé présente plusieurs avantages en comparaison de celui par voie thermique. En effet, la photopolymérisation consomme moins d'énergie, particulièrement dans le cas de l'utilisation de source d'irradiation émettant dans le visible, n'émet peu, voire pas de COV, donne accès à des cinétiques de réaction élevées, et permet d'avoir un contrôle spatial et temporel de la réaction⁹. Ainsi, la photopolymérisation s'est fortement démocratisée et a été appliquée dans de multiples domaines tels que les revêtements, la médecine, la dentisterie ou encore l'impression 3D¹¹⁻¹⁴. En photopolymérisation, plusieurs facteurs sont particulièrement importants : la longueur d'onde et les conditions d'irradiation ainsi que le système photoamorceur. Lors du développement de la photopolymérisation, les longueurs d'onde choisies pour amorcer la polymérisation étaient dans la gamme des ultraviolets (UV)¹⁵. Ce rayonnement très énergétique permet d'amorcer plus aisément la photopolymérisation. Toutefois, ces longueurs d'onde ne permettent pas d'accéder aux échantillons épais¹⁶, et présentent une forte toxicité du fait de l'énergie élevée des photons émis dans ce domaine spectral¹⁷. Par conséquent, afin d'avoir une irradiation plus sûre, des sources d'irradiation dans le proche UV/visible (>380nm) et dans les infrarouges (>780nm) sont de plus en plus privilégiées^{18,19}. Cependant, les photoamorceurs utilisés pour amorcer la polymérisation sous les UV, ne sont pas adaptés à ces nouvelles longueurs d'onde. Ce faisant, la recherche de nouveaux systèmes photoamorceurs facilement accessibles, efficaces et permettant la polymérisation sous irradiation proche UV/visible ou infrarouge présente un intérêt majeur^{18,20,21}.

Parmi les applications de la photopolymérisation évoquées précédemment, l'impression 3D a connu un développement important au cours de la dernière décennie^{22,23}. Cette technologie, combinée à la conception assistée par ordinateur (CAO), est très attractive, car elle permet la production rapide de pièces avec des morphologies complexes, des propriétés physico-chimiques variées tout en réduisant la quantité de déchets produits lors de la fabrication^{24,25}. De plus, l'impression 3D par photopolymérisation bénéficie d'une excellente résolution, permettant d'obtenir un modèle fidèle à celui conçu par ordinateur. Finalement, cette technologie donne accès à des échelles de taille très petites, de l'ordre de la dizaine de micromètres^{26,27}. Ce faisant, l'impression 3D par photopolymérisation apparaît comme une technologie très prometteuse. Néanmoins, certaines problématiques doivent encore être surmontées. Tout d'abord, seules des résines permettant la formation de matériaux thermodurcissables difficilement recyclables²⁸ sont utilisées. Par conséquent, pour répondre aux enjeux de réduction des déchets, le développement de résines photopolymérisables permettant la formation d'objets thermoplastiques plus aisés à recycler est crucial. Une autre difficulté rencontrée en impression 3D est le contrôle de la nanostructure et des propriétés micro/macrosopiques des matériaux finaux. Certaines technologies d'impression 3D comme l'impression deux photons donnent accès à cette échelle, mais ne permettent pas de produire des objets massifs^{29,30}. Il est donc important de développer de nouvelles méthodes d'accès à l'échelle nanométrique.

Une de ces méthodes passe par l'utilisation de copolymères à blocs. Lors de la copolymérisation entre deux polymères de natures chimiques différentes, une séparation de phase dans le matériau va être générée, résultant en une structuration nanométrique du polymère³¹. De plus, l'utilisation de copolymères à blocs permet d'associer les propriétés mécaniques de chaque bloc et d'ajuster les caractéristiques macroscopiques du matériau obtenu. Néanmoins, l'introduction de ces macromolécules en impression 3D par photopolymérisation est problématique. En effet, l'ajout de copolymères va fortement augmenter la viscosité des résines, et rendre l'impression 3D difficile³². Il est possible de contourner ce verrou par le procédé PIMPS (Polymerization Induced Micro-Phase Separation). Cette approche consiste à dissoudre un homopolymère réactif (macro-amorceur ou macro-agent de transfert) dans un monomère de nature chimique différente. Ainsi, lors de la polymérisation, un copolymère à blocs, présentant une séparation de phase, va être formé³³. Il est donc possible d'obtenir des objets nanostructurés par ce procédé, mais ce dernier n'a été que rarement étudié en photopolymérisation^{34,35}.

L'objectif de cette thèse a donc été de surmonter les difficultés évoquées dans cette introduction. Pour ce faire, un système photopolymérisable permettant l'utilisation du procédé PIMPS et la formation de thermoplastiques en impression 3D, sous irradiation proche UV ou visible, a été recherché. Deux axes majeurs de recherches ont donc été identifiés. Un premier axe correspond au développement de systèmes photoamorceurs et plus particulièrement de nouveaux photoamorceurs, permettant une photopolymérisation efficace sous l'irradiation des longueurs d'onde proches UV/ visible. Le second axe, allant de pair avec le premier, correspond au développement d'un système permettant d'utiliser le procédé PIMPS et d'obtenir des matériaux thermoplastiques, en photopolymérisation ainsi qu'en impression 3D, toujours sous l'irradiation des proches UV/visible.

Les travaux de recherche effectués lors de cette thèse sont regroupés suivant quatre parties présentées dans le **Schéma 1**. Une **première partie**, exclusivement bibliographique, présentera différents concepts liés à la polymérisation radicalaire, l'impression 3D et le procédé PIMPS.

La cinétique de photopolymérisation étant très importante dans le cadre du procédé PIMPS, la **deuxième partie** de cette thèse portera sur le développement de nouveaux photoamorceurs dérivés des oxydes de phosphine et leur application en photopolymérisation ainsi qu'en impression 3D. Deux méthodes de synthèse seront discutées dans cette partie, et l'efficacité en photopolymérisation des nouveaux composés sera comparée à celle d'un photoamorceur commercial et largement utilisé actuellement, le BAPO (oxyde de phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine).

La **troisième partie** de ce manuscrit sera dédiée à la possibilité d'utiliser le procédé PIMPS en photopolymérisation en présence d'un macro-amorceur commercial : le Flexibloc. Dans un premier chapitre, l'influence des différents composés d'une résine sur la cinétique de photopolymérisation sera évaluée. Ensuite, le second chapitre sera consacré à l'application des formulations développées précédemment, en impression 3D et à la caractérisation des propriétés des polymères obtenus avec ces systèmes. Le troisième chapitre sera principalement focalisé sur l'utilisation de l'amorçage photothermique pour ouvrir le Flexibloc.

Dans la **quatrième partie** de cette thèse, de nouveaux macro-coamorceurs, contenant des amines tertiaires, seront développés. Le premier chapitre discutera essentiellement de la possibilité de modifier le Flexibloc, ainsi que de la synthèse de nouveaux macro-coamorceurs et de leurs applications en photopolymérisation. Dans un second chapitre, les résines, contenant

Introduction générale

les composés synthétisés, seront introduites en impression 3D, et l'influence de ces nouveaux macro-coamorceurs sur les propriétés mécaniques des polymères finaux sera caractérisée.

Ce travail de thèse a donné lieu à publication d'un article en tant que premier auteur, présenté dans la **Partie II**, dans un journal international à comité de lecture (**Journal of Applied Polymer Science**). Enfin, cette thèse a été valorisée par plusieurs communications orales : au 49^{ème} Journées d'Etude des Polymères (**JEPO 2022**) et au congrès de la Société Chimique de France (**SCF2023**).

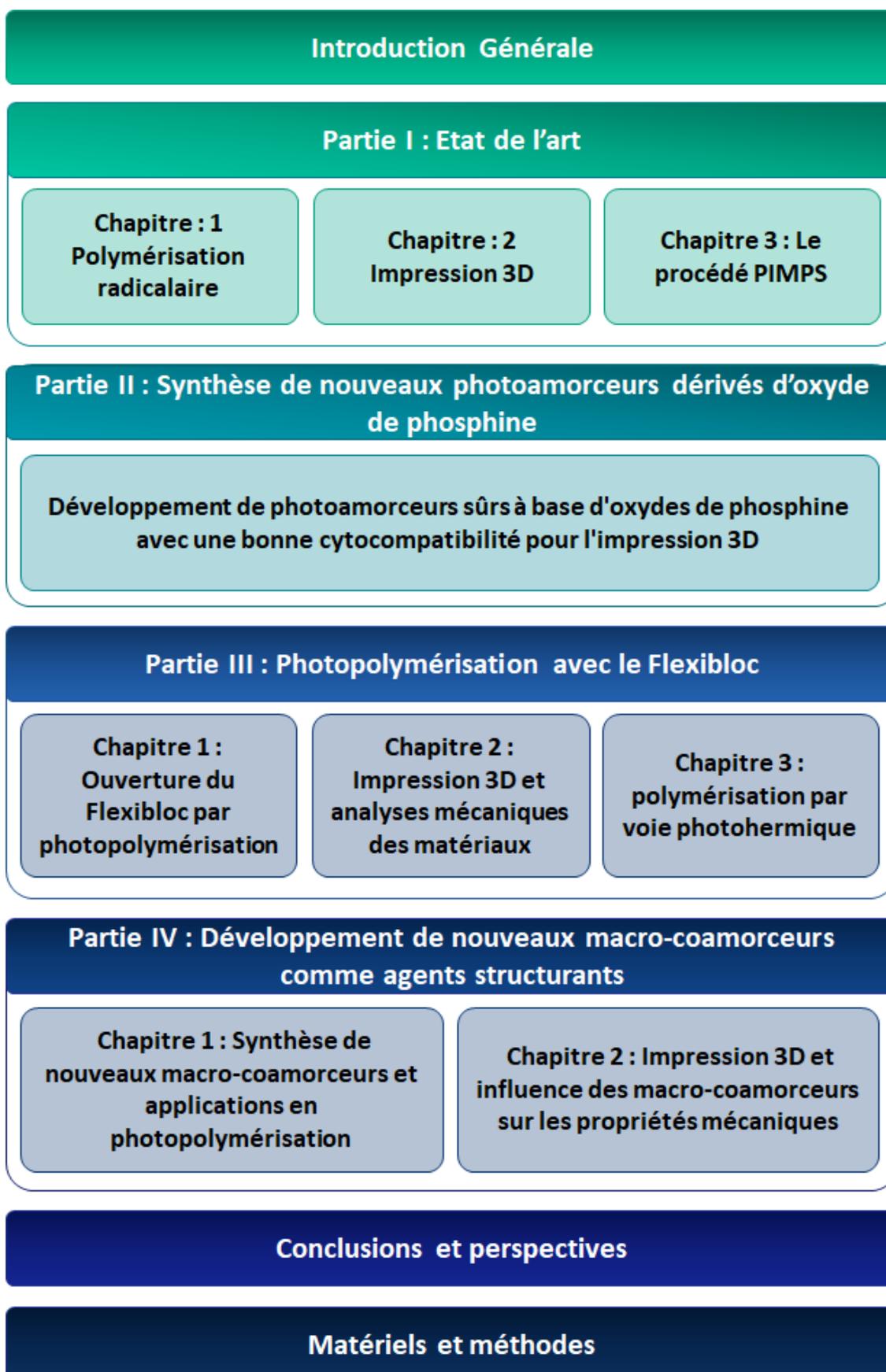


Schéma 1 : Plan de thèse.

Références

- (1) Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Fontanille, M. *Organic and Physical Chemistry of Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2008.
- (2) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- (3) *Photopolymerization: Fundamentals and Applications*; Scranton, A. B., Bowman, C. N., Peiffer, R. W., American Chemical Society, American Chemical Society, Eds.; ACS symposium series; American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- (4) Hahladakis, J. N.; Iacovidou, E. Closing the Loop on Plastic Packaging Materials: What Is Quality and How Does It Affect Their Circularity? *Sci. Total Environ.* **2018**, *630*, 1394–1400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.330>.
- (5) Maitz, M. F. Applications of Synthetic Polymers in Clinical Medicine. *Biosurface Biotribology* **2015**, *1* (3), 161–176. <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.08.002>.
- (6) Das, T. K.; Prusty, S. Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51* (14), 1487–1500. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.710697>.
- (7) Guadagno, L.; Raimondo, M.; Vittoria, V.; Vertuccio, L.; Russo, S. Development of Epoxy Mixtures for Application in Aeronautics and Aerospace.
- (8) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley and Sons: USA, 2002.
- (9) Corrigan, N.; Yeow, J.; Judzewitsch, P.; Xu, J.; Boyer, C. Seeing the Light: Advancing Materials Chemistry through Photopolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (16), 5170–5189. <https://doi.org/10.1002/anie.201805473>.
- (10) Khalid, M. Y.; Arif, Z. U.; Ahmed, W.; Arshad, H. Recent Trends in Recycling and Reusing Techniques of Different Plastic Polymers and Their Composite Materials. *Sustain. Mater. Technol.* **2022**, *31*, e00382. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00382>.

- (11) Zhang, F.; Zhu, L.; Li, Z.; Wang, S.; Shi, J.; Tang, W.; Li, N.; Yang, J. The Recent Development of Vat Photopolymerization: A Review. *Addit. Manuf.* **2021**, *48*, 102423. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102423>.
- (12) Chiulan, I.; Heggset, E. B.; Voicu, Ş. I.; Chinga-Carrasco, G. Photopolymerization of Bio-Based Polymers in a Biomedical Engineering Perspective. *Biomacromolecules* **2021**, *22* (5), 1795–1814. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01745>.
- (13) Khudyakov, I. V. Fast Photopolymerization of Acrylate Coatings: Achievements and Problems. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *121*, 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.030>.
- (14) Pazhamannil, R. V.; Govindan, P. Current State and Future Scope of Additive Manufacturing Technologies via Vat Photopolymerization. *Mater. Today Proc.* **2021**, *43*, 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.225>.
- (15) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- (16) Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization Processes of Thick Films and in Shadow Areas: A Review for the Access to Composites. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (46), 7088–7101. <https://doi.org/10.1039/C7PY01778B>.
- (17) Shao, J.; Huang, Y.; Fan, Q. Visible Light Initiating Systems for Photopolymerization: Status, Development and Challenges. *Polym Chem* **2014**, *5* (14), 4195–4210. <https://doi.org/10.1039/C4PY00072B>.
- (18) Müller, S. M.; Schlögl, S.; Wiesner, T.; Haas, M.; Griesser, T. Recent Advances in Type I Photoinitiators for Visible Light Induced Photopolymerization. *ChemPhotoChem* **2022**, *6* (11). <https://doi.org/10.1002/cptc.202200091>.
- (19) Bonardi, A. H.; Dumur, F.; Grant, T. M.; Noirbent, G.; Gigmes, D.; Lessard, B. H.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1314–1324. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00051>.

- (20) Bao, Y. Recent Trends in Advanced Photoinitiators for Vat Photopolymerization 3D Printing. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43* (14), 2200202. <https://doi.org/10.1002/marc.202200202>.
- (21) Bonardi, A.; 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. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (2), 300–308. <https://doi.org/10.1002/pol.20190079>.
- (22) Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- (23) Pagac, M.; Hajnys, J.; Ma, Q.-P.; Jancar, L.; Jansa, J.; Stefek, P.; Mesicek, J. A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers* **2021**, *13* (4), 598. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.
- (24) Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mülhaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (15), 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- (25) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- (26) Layani, M.; Wang, X.; Magdassi, S. Novel Materials for 3D Printing by Photopolymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (41), 1706344. <https://doi.org/10.1002/adma.201706344>.
- (27) Medellin, A.; Du, W.; Miao, G.; Zou, J.; Pei, Z.; Ma, C. Vat Photopolymerization 3D Printing of Nanocomposites: A Literature Review. *J. Micro Nano-Manuf.* **2019**, *7* (3), 031006. <https://doi.org/10.1115/1.4044288>.
- (28) Kazemi, M.; Faisal Kabir, S.; Fini, E. H. State of the Art in Recycling Waste Thermoplastics and Thermosets and Their Applications in Construction. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *174*, 105776. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105776>.
- (29) Rafiee, M.; Farahani, R. D.; Therriault, D. Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (12), 1902307. <https://doi.org/10.1002/advs.201902307>.

- (30) Hahn, V.; Kiefer, P.; Frenzel, T.; Qu, J.; Blasco, E.; Barner-Kowollik, C.; Wegener, M. Rapid Assembly of Small Materials Building Blocks (Voxels) into Large Functional 3D Metamaterials. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (26), 1907795. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907795>.
- (31) Bates, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* **1991**, *251* (4996), 898–905. <https://doi.org/10.1126/science.251.4996.898>.
- (32) Li, J.; Boyer, C.; Zhang, X. 3D Printing Based on Photopolymerization and Photocatalysts: Review and Prospect. *Macromol. Mater. Eng.* **2022**, *307* (8), 2200010. <https://doi.org/10.1002/mame.202200010>.
- (33) Seo, M.; Hillmyer, M. A. Reticulated Nanoporous Polymers by Controlled Polymerization-Induced Microphase Separation. *Science* **2012**, *336* (6087), 1422–1425. <https://doi.org/10.1126/science.1221383>.
- (34) Oh, J.; Seo, M. Photoinitiated Polymerization-Induced Microphase Separation for the Preparation of Nanoporous Polymer Films. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (11), 1244–1248. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00734>.
- (35) Bobrin, V. A.; Lee, K.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nanostructure Control in 3D Printed Materials. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (4), 2107643. <https://doi.org/10.1002/adma.202107643>.

Partie I : Etat de l'art

*Chapitre 1 : La polymérisation
radicalaire*

Sommaire

Chapitre 1 : La polymérisation radicalaire	15
1. Généralités sur la polymérisation radicalaire	16
1.1. L'amorçage.....	16
1.2. La propagation.....	17
1.3. La terminaison	17
1.4. Les réactions de transfert.....	18
2. La polymérisation radicalaire contrôlée	19
2.1. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides.....	20
2.2. La désactivation réversible par transfert d'atomes	21
2.3. La polymérisation par réaction de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)	22
3. Les méthodes d'amorçage de la polymérisation	23
3.1. Amorçage par voie thermique	23
3.2. Amorçage photochimique : la photopolymérisation	25
4. Limitations de la photopolymérisation radicalaire	29
4.1. Inhibition de la polymérisation par le dioxygène	29
4.2. Le retrait	32
4.3. Difficulté de pénétration de la lumière.....	33
5. Amorçage photothermique	34
6. Conclusion.....	36
7. Références	37

Chapitre 1 : La polymérisation radicalaire

La polymérisation est une réaction chimique au cours de laquelle des unités de petites tailles, appelées monomères/oligomères, vont s'additionner, par des liaisons covalentes, pour former des macromolécules appelées polymères¹. Les polymères constitués d'une même unité répétitive sont appelés homopolymères, tandis que les copolymères sont formés par au moins deux unités différentes. Il existe plusieurs types de copolymères, que ce soit des copolymères périodiques où les unités répétitives sont alternées de façon régulière, les copolymères aléatoires, où il n'y a pas de régularités dans l'alternance des unités répétitives, ou encore les copolymères à blocs qui sont constitués par des blocs distincts, chaque bloc contenant une même unité répétitive¹. En fonction de la structure formée par les chaînes polymères, deux catégories de polymères sont à distinguer. Les thermodurcissables, qui ont une structure tridimensionnelle avec des nœuds de réticulations entre les chaînes de polymères. Par conséquent, ces matériaux sont insolubles et infusibles, rendant leur recyclage compliqué. Et les thermoplastiques constitués majoritairement de chaînes linéaires sont solubles dans un solvant adéquat, fusibles, et peuvent être modulés au-dessus de leur température de transition vitreuse (T_g). De ce fait, leur recyclage est possible².

Deux voies sont à distinguer pour l'obtention de polymères, la polymérisation en chaîne, et la polymérisation par étapes^{1,3}. Pour la première, la réaction est initiée par un amorceur produisant des espèces réactives capables de s'additionner aux monomères. Par la suite les chaînes vont croître par addition successive de monomères sur les centres actifs (**Schéma 1A**). Ainsi, des chaînes polymères avec des masses molaires élevées vont être rapidement formées. En polymérisation par étapes, les monomères réagissent entre eux via leurs fonctions réactives. De ce fait, la taille des chaînes polymères va augmenter lentement. De plus, pour que les monomères puissent réagir ensemble et former le polymère, il est nécessaire qu'ils aient au moins deux fonctions réactives (**Schéma 1B**).

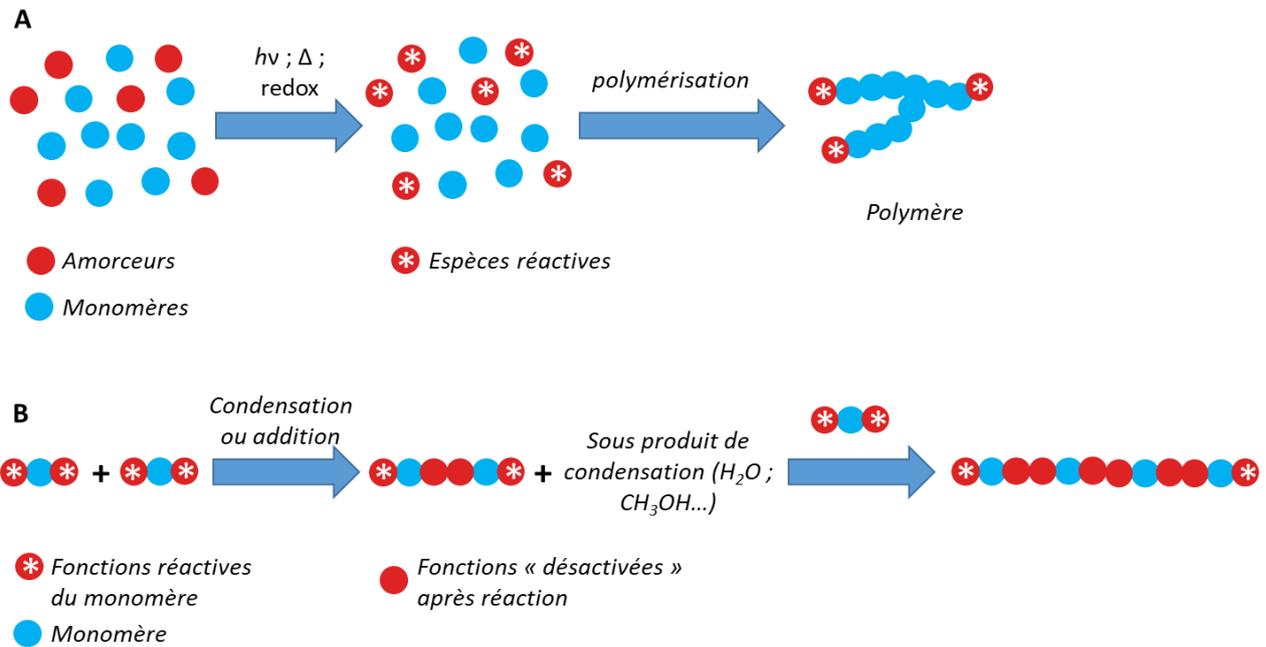


Schéma 1 : (A) Principe de la polymérisation en chaîne et (B) de la polymérisation par étape.

Lors de cette thèse, seule la polymérisation en chaîne a été étudiée et plus particulièrement la polymérisation radicalaire (FRP pour Free Radical Polymerization). Dans la suite de cette partie, les méthodes d'amorçage, et les différentes étapes de la polymérisation radicalaire seront détaillées.

1. Généralités sur la polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une des réactions de polymérisation en chaîne les plus répandues⁴. Ce mode de polymérisation peut être décrit en 3 étapes. Dans un premier temps, l'amorçage, pendant lequel des espèces réactives, ici des radicaux, vont être formées et s'ajouter sur les monomères. Ensuite, l'étape de propagation, où les macro-radicaux vont s'ajouter sur les monomères et entraîner la croissance des chaînes polymères. Enfin, la terminaison, étape durant laquelle la polymérisation va s'arrêter suivant différentes voies.

1.1. L'amorçage

Lors de cette étape, les espèces réactives (principalement des radicaux en FRP) vont être générées. L'amorçage est généralement divisé en deux phases⁵. La formation des centres actifs

suite à la décomposition d'un amorceur. Cela peut se faire suivant différents procédés d'activation (lumière, température, redox...). Puis l'addition des espèces réactives sur les monomères, qui va engendrer les premiers macro-radicaux. Ces étapes d'amorçage sont résumées dans le **Schéma 2**. Dans la suite de cette thèse, seuls les amorçages photochimiques et thermiques seront décrits, les autres voies (redox) n'ayant pas été étudiées.

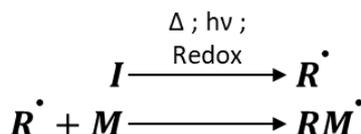


Schéma 2 : Etape d'amorçage de la polymérisation radicalaire.

Cette première étape peut être lente, et est souvent considérée comme l'étape limitante de la polymérisation. En effet, la formation des centres actifs initiaux est nettement plus lente que l'addition des macro-radicaux sur les monomères (1 000x à 10 000x plus lente que la propagation)⁵. De plus, toutes les espèces réactives ne vont pas amorcer la polymérisation, à cause de facteurs limitants, comme la présence de dioxygène, qui seront détaillés par la suite.

1.2. La propagation

L'étape de propagation va permettre d'obtenir la chaîne polymère. Elle consiste en la croissance de la chaîne par additions successives des monomères sur les centres actifs formés à l'étape précédente. Cette étape peut se poursuivre tant qu'il y a des monomères et des macro-radicaux accessibles dans le système. Elle est décrite dans le **Schéma 3** ci-dessous.

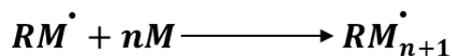


Schéma 3 : Etape de propagation de la polymérisation radicalaire.

1.3. La terminaison

La terminaison est le processus qui va stopper la croissance des chaînes polymères. Ce phénomène apparaît très rapidement lors d'une polymérisation radicalaire⁶. Cette réaction peut être bi-moléculaire ou mono-moléculaire. La terminaison bi-moléculaire peut avoir lieu suivant

deux voies différentes : par recombinaison, ou par dismutation. Dans le cas de la recombinaison, deux macro-radicaux vont réagir ensemble pour former une liaison covalente entraînant la perte de réactivité des deux chaînes (**Schéma 4 (1)**). Lors de la dismutation, un transfert d'un atome d'hydrogène entre les deux macro-radicaux va avoir lieu, résultant en deux chaînes polymères, l'une possédant une insaturation, l'autre n'en possédant pas (étant saturée) (**Schéma 4 (2)**).

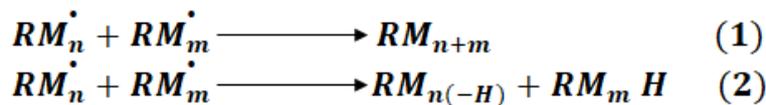


Schéma 4 : Principes des étapes terminaison de la polymérisation radicalaire par (1) recombinaison (2) dismutation.

En terminaison mono-moléculaire, l'occlusion des radicaux va mettre fin à la polymérisation. Ce phénomène est lié à l'augmentation de la viscosité, puis à la vitrification du milieu réactionnel, limitant la diffusion des radicaux. Cette occlusion empêche la réaction des centres actifs sur les monomères. Par conséquent, les réactions de polymérisation radicalaire ne donnent que rarement des taux de conversion de 100%.

1.4. Les réactions de transfert

Des réactions de transfert de chaînes peuvent survenir au cours de la polymérisation radicalaire. Elles correspondent à un transfert d'un centre actif du macro-radical vers une autre espèce chimique présente dans le milieu (**Schéma 5**). Ces réactions peuvent être secondaires dans le cas d'un transfert vers le solvant, ou l'amorceur, et entraîner la fin de la croissance de la chaîne

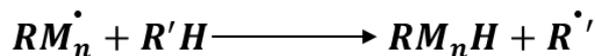


Schéma 5 : Principe d'une réaction de transfert.

Ces réactions peuvent aussi être souhaitées dans le cadre de l'introduction dans le milieu d'un agent de transfert ou de contrôle, capable de piéger les radicaux dans un équilibre dynamique entre espèces dormantes et espèces actives. Il existe plusieurs types d'agent de contrôle, que ce soit des alcoxyamines, des dithioesters, ou des complexes métalliques, possédant chacun des mécanismes de contrôles différents⁶, qui seront détaillés par la suite. Par ces réactions de transfert, il est possible de contrôler la masse molaire des chaînes polymères. Néanmoins, il est nécessaire que l'énergie de réactivation suite au transfert soit faible pour que

la polymérisation se poursuit. Le contrôle de la polymérisation radicalaire va donc être présenté dans la partie suivante.

Dans un souci de clarté, il est à noter que les termes agent de transfert et agent de contrôle désignent une même espèce chimique.

2. La polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire possède certaines limitations. A cause de la réactivité élevée des radicaux vis-à-vis des réactions de propagation, de transfert et de terminaison, il est difficile d'avoir un bon contrôle de la polymérisation⁷. De ce fait, en polymérisation radicalaire, l'obtention de copolymères à blocs ou de faible dispersité (\mathcal{D}) est complexe.

Pour contrôler la polymérisation radicalaire, il est possible d'utiliser des agents de contrôle. Ceux-ci vont limiter les réactions de terminaison bi-moléculaire lors de la polymérisation par l'établissement d'un équilibre dynamique entre macro-radicaux actifs et espèces désactivées ou dormantes (macro-radicaux désactivés) présentes dans le milieu. Généralement, dans cet équilibre, les macro-radicaux sont piégés soit dans un processus de désactivation activation des macromolécules (**Schéma 6 (1)**), dans le cas des alcoxyamines et des complexes métalliques comme agents de contrôle. Sinon, ils sont impliqués dans des réactions de transferts réversibles (**Schéma 6 (2)**), avec les dithioesters comme agents de contrôle^{7,8}. Chaque agent de transfert possède un mécanisme de contrôle de la polymérisation radicalaire particulier, qui sera abordé plus en détail dans la suite de cette partie. Pour que le contrôle de la réaction soit effectif, il est nécessaire que toutes les chaînes polymères soient amorcées en même temps. La diminution de la concentration en espèces réactives via ces procédés permet une croissance simultanée des chaînes polymères ainsi qu'une forte baisse de la dispersité.



Schéma 6 : Principe général des réactions ayant lieu lors d'une polymérisation contrôlée ; (1) Réaction de terminaison réversible ; (2) Réaction de transfert réversible. Avec M_n et M_p des chaînes polymères et X un agent de contrôle.

Dans cette partie, trois méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée vont être discutées : la désactivation réversible, plus particulièrement la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides (NMP : nitroxide mediated polymerisation), la désactivation réversible par transfert d'atomes (ATRP : Atome transfert radical polymerisation) et la polymérisation par réaction de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT : Reversible Addition Fragmentation chain-Transfert).

2.1. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides

La polymérisation radicalaire contrôlée par NMP se base sur la coupure homolytique réversible d'une liaison C-ON d'une alcoxyamine⁷. La dissociation de cette liaison, définie par la constante d'activation k_a , va entraîner la formation de deux types de centres actifs : des radicaux réactifs qui vont initier/propager la polymérisation et des radicaux stables qui peuvent piéger les espèces propageant la réaction (**Schéma 7**). Les radicaux stables ont un rôle d'agent de contrôle. Ils ne peuvent pas réagir directement avec le monomère ou entre eux, et ne participent qu'à la formation d'espèces dormantes par additions réversibles sur les radicaux propageants. La constante de désactivation k_d , définit la cinétique de ce processus.

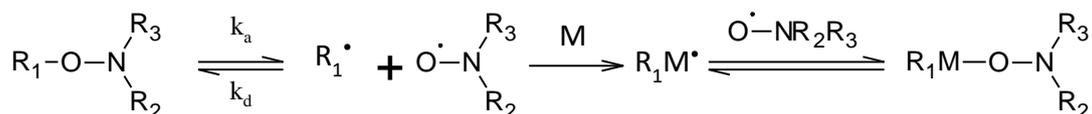


Schéma 7 : Mécanisme simplifié de la polymérisation radicalaire contrôlée par NMP.

Au cours d'une NMP, la formation de chaînes dormantes est plus rapide que la propagation, diminuant significativement la quantité d'espèces réactives présentes dans le milieu. Par conséquent, les réactions de recombinaisons bi-moléculaires, pouvant créer des chaînes mortes, vont être considérablement réduites⁹. De ce fait, il est possible d'avoir une polymérisation vivante et de contrôler la masse moléculaire ainsi que la dispersité des macromolécules. Cependant, si la liaison C-ON est trop stable, cela peut aussi résulter en la formation de chaînes mortes.

Plusieurs structures d'alcoxyamines sont couramment utilisées en NMP, telles que le 2,2,6,6-tétraméthyl- 1-piperidiny-1-yl-N-oxy (TEMPO) qui a été le premier agent de contrôle connu pour cette méthode de polymérisation. Malheureusement, la NMP de monomères

méthacryliques n'était pas possible avec ce composé à cause de la trop haute stabilité de la liaison C-ON. D'autres alcoxyamines ont donc été développées pour pallier à ce problème, comme par exemple le N-tert-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxide (SG-1)¹⁰. Les structures de ces composés sont représentées dans le **Schéma 8**.

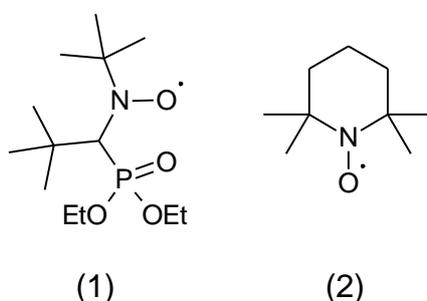


Schéma 8 : Formules d'alcoxyamines couramment utilisées en NMP (1) SG-1 (2) TEMPO.

L'amorçage de la polymérisation *via* NMP est possible suivant plusieurs voies. Soit par l'amorçage monomoléculaire, par la rupture homolytique d'une liaison C-ON d'une alcoxyamine via l'augmentation de la température ou par l'utilisation d'amorceurs thermiques standards comme le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) en présence d'une alcoxyamine³. Plus récemment, la NMP a été amorcée par voie photochimique, grâce à l'ajout de chromophores sur des alcoxyamines^{10,11}. Toutefois, pour ce dernier mode, le contrôle reste médiocre.

2.2. La désactivation réversible par transfert d'atomes

La désactivation réversible par transfert d'atomes (ATRP) repose sur le même principe que la NMP pour contrôler la polymérisation. En effet, cette méthode est aussi basée sur un équilibre dynamique entre espèces dormantes et centres actifs pour réduire le nombre de réactions de terminaison bi-moléculaire⁸. A nouveau, la formation des chaînes désactivées doit être plus favorable que la propagation pour que le contrôle de la polymérisation soit très efficace.

Pour ce procédé, les centres actifs sont générés suite à une réaction d'oxydo-réduction réversible entre un complexe métallique (**X-Mt** dans le **Schéma 9**), et un halogénure organique³ (**R₁-X**). Les k_a et k_d sont les constantes de vitesse d'activation et de désactivation de cette réaction. Généralement, le complexe est constitué d'un atome de la famille des métaux de transition (**Mt**), entouré de ligands (**L**) pour améliorer sa solubilité dans les systèmes polymérisables. Un transfert d'électron va avoir lieu du complexe métallique vers l'halogénure

résultant en une coupure homolytique de la liaison entre l'halogène et sa chaîne organique. L'atome d'halogène sera alors lié au complexe métallique (se trouvant dans un degré d'oxydation plus élevé), et la chaîne organique, sur laquelle est formé un radical, va amorcer/propager la polymérisation. En ATRP, l'agent de contrôle est donc le complexe métallique.

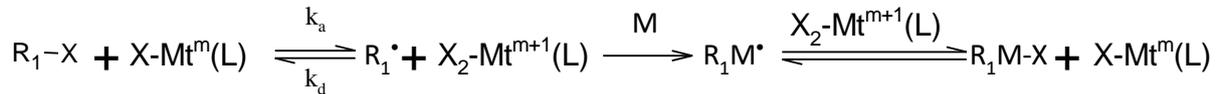


Schéma 9 : Mécanisme simplifié de la polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP.

Le principal désavantage de l'ATRP réside dans l'utilisation de métaux de transition pour contrôler la polymérisation. En effet, une quantité non-négligeable de complexe métallique peut parfois se retrouver dans le matériau final et ainsi devenir problématique pour la commercialisation de certains produits. Par conséquent, des étapes de post-traitement sont souvent nécessaires pour diminuer la concentration en métaux dans le polymère. Néanmoins, des mécanismes d'ATRP modifiés sont apparus pour limiter l'introduction de métaux de transition dans les systèmes polymérisables et répondre aux limitations de ce procédé⁹.

2.3. La polymérisation par réaction de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)

En polymérisation RAFT le contrôle de la réaction se fait grâce à des échanges de chaîne réversibles contrairement à l'ATRP et à la NMP. La RAFT est généralement amorcée comme une polymérisation radicalaire standard, à l'aide d'amorceur thermique ou d'un photoamorceur, en présence d'un agent de transfert de chaîne (agent RAFT), souvent un dithioester¹². Les macro-radicaux formés lors de l'amorçage ($M_n\cdot$ dans le **Schéma 10**), vont soit réagir avec le monomère présent dans la résine, soit s'additionner de façon réversible sur l'agent RAFT et produire une chaîne intermédiaire. La cinétique de cette addition est définie par le k_{addit} . De cette chaîne intermédiaire, le macro-radical initial peut être reformé ($k_{-\text{addit}}$) ou un nouvel agent de transfert, contenant la chaîne de départ, et un radical, peuvent être générés (k_B) comme illustré dans le **Schéma 10**. Ainsi, la réaction de transfert en RAFT ne se résume pas à l'addition d'un groupe dithioester labile sur un macro-radical. Mais, à une addition réversible de chaînes polymères sur un agent RAFT, pouvant se fragmenter pour former un nouveau dithioester et un

radical capable de propager la polymérisation³. Ce mécanisme conduit à un équilibre entre chaînes dormantes et centres actifs. Le choix de l'agent RAFT est particulièrement important. Le dithioester terminant l'agent RAFT doit être aussi labile quand il se trouve en fin de chaîne, que lorsqu'il est en milieu de chaîne.

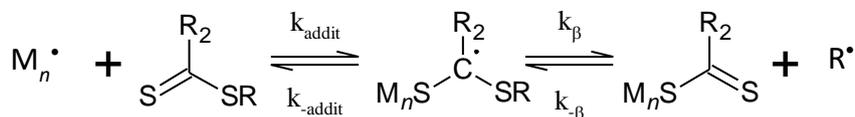


Schéma 10 : Mécanisme simplifié de la polymérisation radicalaire par RAFT.

Une des limitations du procédé RAFT est l'odeur ainsi que la coloration des polymères obtenus par cette méthode, causée par les groupes thioesters des agents RAFT. Néanmoins, il est possible de survenir à cette problématique grâce à des post-traitements des polymères³.

Comme discuté dans la première partie, plusieurs méthodes d'amorçage de la polymérisation sont possibles. De plus, la polymérisation radicalaire contrôlée peut, elle aussi, être amorcée par différentes voies. Ainsi, dans la partie suivante, les amorçages photochimiques et thermiques seront présentés.

3. Les méthodes d'amorçage de la polymérisation

3.1. Amorçage par voie thermique

Une des méthodes les plus communes pour générer des espèces réactives en polymérisation radicalaire est l'amorçage par voie thermique⁶. Dans ce cas, un amorceur thermique va subir une rupture homolytique d'une liaison sous l'effet de la chaleur. Ainsi, les radicaux amorceurs seront produits. Pour qu'un amorceur thermique soit efficace, il faut que la dissociation d'une de ses liaisons soit favorable. Par conséquent, des composés comme des peroxydes (liaison O-O), des disulfures (liaison S-S) ou certaines alcoxyamines (liaisons NO-C), possédant au moins une liaison avec une faible énergie de dissociation (entre 100 kJ.mol⁻¹ et 165 kJ.mol⁻¹) sont couramment utilisés⁵. Des dérivés azoïques, comme le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) sont des amorceurs thermiques communs. Cependant, ces composés ne présentent pas de liaisons faibles (énergie de la liaison C-N 290 kJ.mol⁻¹). La dissociation de ces amorceurs repose sur la formation d'une molécule de diazote stable, dont

l'enthalpie de formation est très élevée^{3,5}. De ce fait, la rupture de la liaison C-N est favorisée. L'amorçage thermique de la polymérisation radicalaire en présence d'AIBN et du peroxyde de benzoyle (BPO) sont représentés dans le **Schéma 11**.

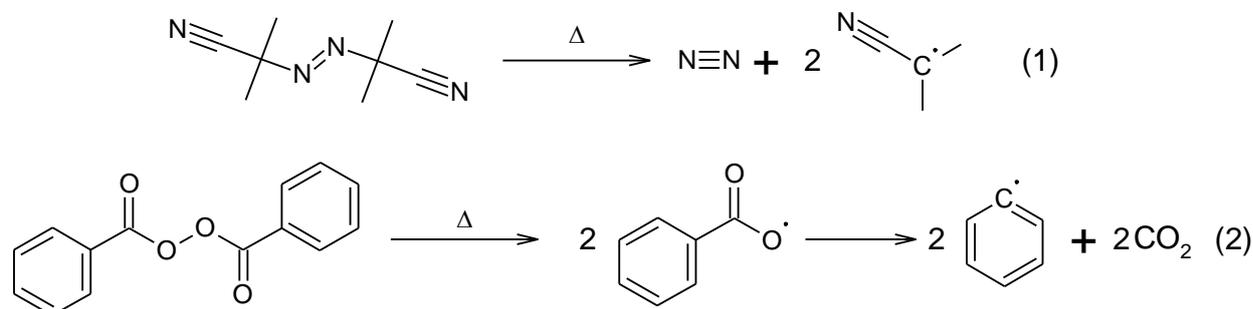


Schéma 11 : Mécanismes d'amorçage thermique de l'AIBN (1) et du BPO (2).

Une des grandeurs caractéristiques des amorceurs thermiques est leur temps de demi-vie. Celui-ci correspond au temps nécessaire pour que la moitié de la concentration initiale en amorceur soit consommée⁵. Ce temps de demi-vie est relié à la constante de dissociation k_d , qui est dépendante de la température. Les amorceurs possèdent donc une gamme de température optimale pour l'amorçage de la polymérisation. A ces températures, le k_d est généralement compris entre 10^{-4} s^{-1} et 10^{-6} s^{-1} . La dissociation ne doit pas être trop lente pour que la réaction soit efficace, mais elle ne doit pas être trop rapide pour éviter tous problèmes causés par l'exothermicité de la polymérisation. Le k_d varie aussi en fonction de la structure des amorceurs et des radicaux formés après dissociation. De ce fait, la température d'amorçage de l'AIBN, comprise entre 50°C et 60°C, est différente de celle du BPO, comprise entre 80°C et 95°C.

Du fait de l'accessibilité des amorceurs thermiques (faible coût) et de la possibilité d'amorcer la polymérisation à des températures très variées, la polymérisation par voie thermique est de loin la plus répandue. De plus, les composites et les polymères chargés sont facilement accessibles par ce procédé, ce qui n'est pas le cas en photopolymérisation, comme cela sera discuté par la suite. Finalement, les polymères obtenus possèdent une bonne homogénéité en termes de propriétés mécaniques.

Néanmoins, cette méthode de polymérisation consomme beaucoup d'énergie à cause du chauffage nécessaire pour amorcer la réaction. En outre, les amorceurs thermiques présentent une certaine instabilité, et peuvent émettre des composés toxiques. Enfin, le contrôle spatial de la polymérisation n'est pas possible avec cette méthode.

3.2. Amorçage photochimique : la photopolymérisation

La photopolymérisation correspond à la formation d'un polymère grâce à l'irradiation d'une résine photosensible contenant un monomère et un système photoamorceur. Au cours des dernières années, la polymérisation par voie photochimique a connu un développement important, et a trouvé des applications dans une grande variété de domaines. Que ce soit dans les encres, les transports, l'électronique, le médical, ou encore l'impression 3D^{13,14}. Cela s'explique par les nombreux avantages de la photopolymérisation par rapport à l'amorçage thermique. L'amorçage photochimique permet généralement une réaction rapide. Il est possible d'avoir un contrôle spatial et temporel sur la réaction et il n'est pas nécessaire de chauffer le milieu réactionnel pour permettre la polymérisation. Cela permet donc une faible consommation d'énergie. De plus, du fait de l'absence de solvant, les émissions de composés organiques volatils (COV) sont réduites de façon significative.

Pour permettre la photopolymérisation, il est nécessaire d'introduire un photoamorceur (PI), qui est généralement une espèce photoactivable, comme certaines cétones aromatiques, ou un système photosensible (PS) constitué d'un photosensibilisateur, telle qu'une benzophénone, ou une thioxanthone, et d'un co-amorceur, pouvant être un donneur d'hydrogène ou d'électrons, dans un monomère. Ces composés, lorsqu'ils sont soumis à une irradiation adéquate, vont générer des espèces réactives (ici des radicaux) capables d'amorcer la réaction de polymérisation^{15,16}. La formation des radicaux peut se faire suivant deux processus, à l'origine des deux types d'amorceurs discutés dans la partie suivante. Le photoamorceur peut subir une rupture homolytique d'une de ces liaisons, formant ainsi deux radicaux amorceurs (Type I), ou un transfert d'hydrogène peut avoir lieu entre un photoamorceur et un co-amorceur entraînant ainsi la formation des espèces réactives (Type II).

Pour que la photopolymérisation soit efficace, les photoamorceurs doivent répondre à plusieurs exigences¹³. Principalement, ils doivent être capables d'absorber la lumière à la longueur d'onde d'irradiation. En effet, la dissociation du photoamorceur a lieu lorsque celui-ci passe dans son état excité. Cette transition correspond au passage d'un électron du PI de la plus haute orbitale occupée (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) à la plus basse orbitale vacante (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). En photochimie, cette transition est permise par l'absorption d'un photon. Par conséquent, le PI doit posséder une bonne absorbance, caractérisée par un coefficient d'extinction molaire élevé à la longueur d'onde d'irradiation. De plus, l'énergie de l'état excité (souvent triplet), doit être suffisante pour

permettre la rupture homolytique d'une liaison du photoamorceur. La durée de vie de l'état excité doit être courte, pour éviter au maximum des désexcitations causées par le dioxygène ou des réarrangements internes. Finalement, les radicaux formés suite à la dissociation du PI doivent présenter une bonne réactivité envers les monomères présents dans le système.

Un point important de la photopolymérisation est la source d'irradiation utilisée. Lors de l'apparition et du développement de la photopolymérisation, l'amorçage des systèmes photopolymérisables se faisait principalement par l'irradiation des UV¹³. Par ce rayonnement très énergétique, une ouverture efficace de la plupart des photoamorceurs était possible. L'irradiation était réalisée grâce à des lampes à arc de xénon ou des lampes à vapeur de mercure. Ces sources de lumière possédaient une intensité d'irradiation relativement élevée (1,2 W/cm² pour les lampes à mercure, et 200 mW/cm² pour les lampes à xénon) dans la gamme des UV, rendant les procédés de photopolymérisation très efficaces. Toutefois, l'irradiation par les UV est problématique à cause de l'énergie élevée des photons émis à ces longueurs d'onde, pouvant entraîner des dommages sur la peau ou sur l'ADN¹⁷. En outre, la consommation d'énergie des lampes à mercure ou à xénon est importante. Par conséquent, pour permettre une irradiation plus sûre, le domaine spectral des proches UV ou du visible, est de plus en plus privilégié pour amorcer la photopolymérisation. De plus, les sources d'irradiation utilisées pour amorcer la photopolymérisation à ces longueurs d'onde, telles que les diodes électroluminescentes (LED pour Light Emitting Diode) ou les lasers, consomment moins d'énergie que les lampes à mercure ou à xénon¹⁵.

Dans la suite de cette partie, la réactivité des deux types de photoamorceurs et leurs modes d'amorçage seront présentés.

3.2.1. Les photoamorceurs de Type I

Les photoamorceurs de Type I, sont des systèmes mono-moléculaires généralement constitués de groupes benzoyles ou aromatiques carbonylés¹³. Ces molécules vont générer des radicaux, suite au clivage homolytique d'une de leurs liaisons, lors de leur passage d'un état fondamental à un état excité après avoir été soumis à une irradiation appropriée^{18,19}. Cette coupure se fait habituellement en α du groupe carbonyle, il est alors question de coupure de type Norrish I, soit en β du carbonyle, lorsque la molécule porte un atome d'halogène²⁰. L'intérêt de ces photoamorceurs réside dans le fait qu'ils présentent une absorption dans les

UV/proche UV, correspondant aux sources d'irradiation qui ont été majoritairement utilisées pendant le développement de la photopolymérisation des années 1980 aux années 2000. Mais aussi, les radicaux formés lors du clivage de ces photoamorceurs sont particulièrement réactifs envers les insaturations de type vinylique que possèdent les monomères introduits dans les résines photopolymérisables¹⁹. Il existe une grande variété de photoamorceur de Type I. L'oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (BAPO) et l'oxyde de diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (TPO), font partie des photoamorceurs de Type I commerciaux les plus utilisés actuellement. Leur mécanisme d'amorçage est présenté dans le **Schéma 12**. Ces deux photoamorceurs font partie de la famille des oxydes de phosphine qui possèdent une bonne absorbance entre 350nm et 400nm ($\epsilon > 500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). De plus, ces dérivés vont produire, lors de l'amorçage, des radicaux phosphonyles et acyles présentant des réactivités élevées²¹. Le BAPO sera utilisé comme photoamorceur de référence dans cette thèse.

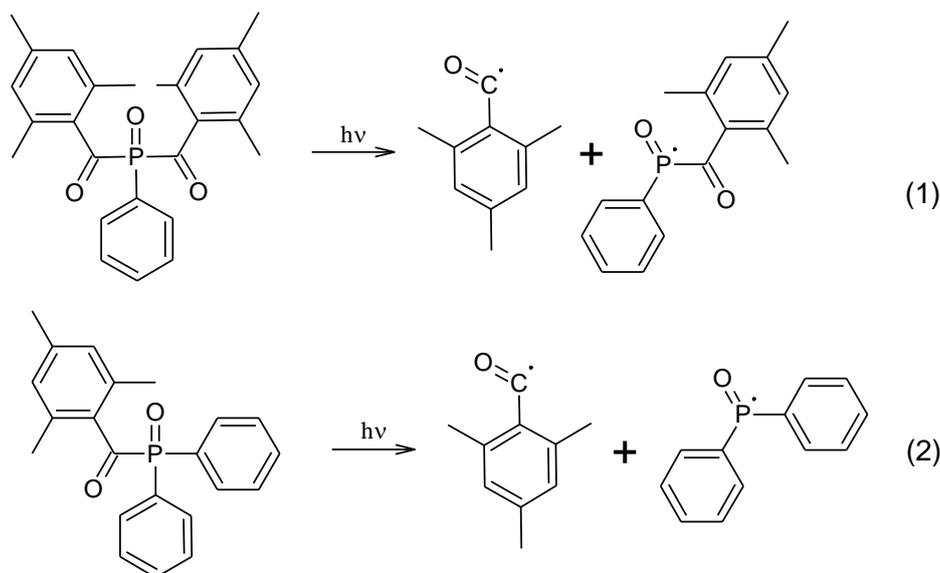


Schéma 12 : Mécanismes de clivage photochimique (1) du BAPO et (2) du TPO.

Il est à noter qu'avec l'utilisation de plus en plus courante des proches UV/du visible pour amorcer la photopolymérisation, la recherche de photoamorceurs présentant une bonne absorbance et une réactivité élevée sous l'irradiation de ces longueurs d'onde a connu récemment, un important gain d'intérêt²². En outre, à cause de la toxicité de certains composés comme le BAPO ou le TPO, des photoamorceurs présentant une bonne biocompatibilité sont très recherchés²³. Ces deux points seront discutés dans la **Partie II** de cette thèse, consacrée au développement de nouveaux photoamorceurs dérivés d'oxydes de phosphine.

3.2.2. Les photoamorcesurs de Type II

Dans le cas des photoamorcesurs de Type II, les radicaux amorcesurs ne sont pas directement générés par la molécule photosensible. Ces systèmes ont besoin d'un co-amorceur pour former les espèces réactives¹⁶. Ces molécules peuvent être des donneurs d'hydrogène (**D-H**) tels que les alcools ou les thiols. Ainsi, la formation des radicaux se fera par une abstraction d'hydrogène, sur le co-amorceur, par le photoamorcesur dans son état excité²⁴ (**Schéma 13 (1)**). Les co-amorceurs peuvent aussi être des accepteurs ou des donneurs d'électrons, comme certaines amines aliphatiques. Dans ce cas, les centres actifs vont être générés après un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton entre le co-amorceur (**A-H**) et le photoamorcesur¹³ (**Schéma 13 (2)**). Pour les photoamorcesurs de Type II, les radicaux portés par les co-amorceurs vont amorcer la polymérisation. Tandis que les radicaux du photoamorcesur interviendront principalement dans des réactions de terminaison.

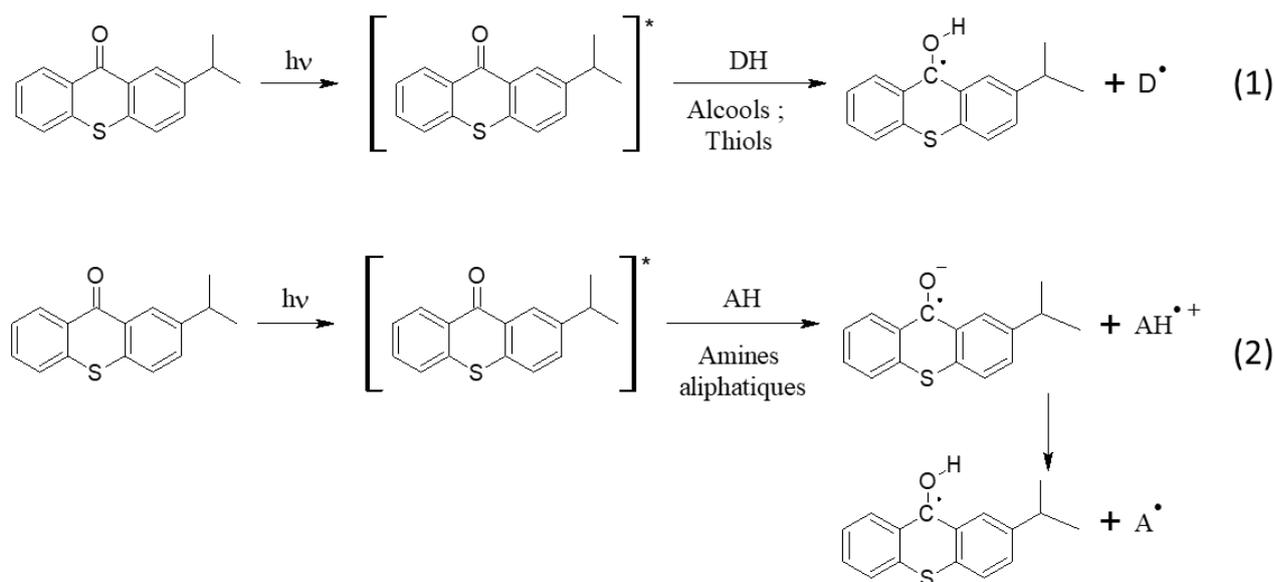


Schéma 13 : Mécanismes d'amorçage photochimique en présence d'un photoamorcesur de Type II (2-Isopropylthioxanthone (2-ITX)) avec : (1) un donneur d'hydrogène (D-H), (2) un donneur d'électron et de proton (A-H).

Les photoamorcesurs couramment utilisés pour ces systèmes sont les dérivés de cétones aromatiques, tels que les thioxanones, les benzophénones, ou encore les camphorquinones. De plus, des colorants organiques comme les coumarines ou l'éosine peuvent aussi servir de photoamorcesurs Type II. Ces molécules présentent de bonnes propriétés d'absorption pour des longueurs d'onde allant de l'UV au visible, contrairement aux photoamorcesurs de Type I¹³. Par conséquent, l'amorçage de la photopolymérisation à ces longueurs d'onde est possible au travers de l'utilisation de ces molécules photosensibles.

Cependant, à cause de leur mode d'amorçage bimoléculaire, les photoamorceurs de Type II sont plus sensibles que les systèmes de Type I à la désactivation de leurs états triplets par le dioxygène. En effet, la durée de vie de leur état excité est plus longue que celle des Type I. Par conséquent, ces systèmes présentent une cinétique d'amorçage plus faible, en milieu oxygéné, que leurs homologues de Type I^{18,19}.

Comme cela a été discuté dans cette partie, l'amorçage par voie photochimique possède de multiples avantages. Cette méthode de polymérisation donne accès à des cinétiques de réaction plus élevées que la voie thermique et permet d'avoir un contrôle spatial de la réaction, la polymérisation n'ayant lieu que dans les zones irradiées par la lumière. De plus, il est relativement aisé de moduler la cinétique de réaction en intervenant sur la source d'irradiation. Cependant, certaines conditions expérimentales vont entraîner des pertes d'efficacité de photopolymérisation. L'inhibition par le dioxygène, l'effet de filtre interne induit par les photoamorceurs, ou la présence de zones d'ombre, peuvent causer des difficultés lors de cette réaction. Ces limitations seront discutées dans la partie suivante.

4. Limitations de la photopolymérisation radicalaire

Bien que la polymérisation radicalaire soit très répandue, elle présente des limitations. Certaines sont communes à toutes les méthodes d'amorçage (photopolymérisation, amorçage thermique ou redox), telles que l'inhibition des radicaux par le dioxygène ou le retrait. D'autres sont plus particulières à la photopolymérisation, comme l'effet de filtre interne, ainsi que la présence de zones d'ombre (avec peu ou pas d'intensité lumineuse) qui est problématique, surtout dans le cas de la préparation d'échantillons chargés ou épais.

4.1. Inhibition de la polymérisation par le dioxygène

En polymérisation radicalaire, un des désavantages majeurs, est l'inhibition par le dioxygène. Ce phénomène est expliqué par le fait que le dioxygène présente un état triplet, dans son état fondamental. Il peut donc réagir avec les espèces chimiques dans leurs états triplets et les radicaux contenus dans le milieu réactionnel⁵. Ce phénomène d'inhibition peut avoir lieu suivant deux voies. Par la réaction directe des espèces réactives avec le dioxygène (radicaux

amorceurs ou macro-radicaux) (**Schéma 14 (1) ; (2)**). Ainsi, des radicaux peroxyles $ROO\cdot$ stables et donc inactifs en polymérisation, sont formés^{5,25}. Par conséquent, la propagation de la polymérisation sera stoppée. Ou par une seconde voie, spécifique à la photopolymérisation, lors de laquelle le dioxygène va désactiver le photoamorceur dans son état excité²⁶ (**Schéma 14 (3)**). De ce fait, ce dernier retournera à son état fondamental suite à un transfert d'énergie avec O_2 et n'amorcera donc pas la polymérisation.

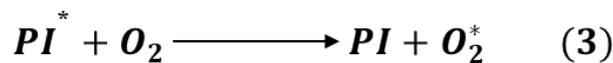
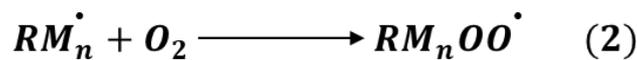


Schéma 14 : Mécanismes d'inhibition par le dioxygène de la polymérisation radicalaire : (1) inhibition des radicaux amorceurs, (2) inhibition des macro-radicaux, (3) désactivation du photoamorceur à l'état excité.

Cette inhibition par le dioxygène va avoir différents effets sur la polymérisation. Avant le début de la réaction, un temps d'induction va être observé. En effet, pour que la réaction soit amorcée, il est nécessaire que le dioxygène dissous dans la résine soit totalement consommé. Il a été montré que certaines formulations à base de monomères acryliques pouvaient contenir jusqu'à 10^{-3} mol. L^{-1} de dioxygène²⁷. De plus, la constante de vitesse de réaction entre des radicaux amorceurs avec le dioxygène est 1 000x à 10 000 000x plus élevée, qu'avec les fonctions réactives des monomères^{5,25}. Par conséquent, les premiers radicaux générés vont réagir préférentiellement avec le dioxygène avant d'amorcer la polymérisation. En outre, les radicaux peroxyles formés vont diminuer la longueur de chaîne moyenne, impactant ainsi les propriétés mécaniques finales du matériau. Enfin, la surface des polymères étant constamment exposée au dioxygène, celle-ci ne sera pas entièrement polymérisée, donnant un aspect collant au matériau.

Dans le cadre de la photopolymérisation, la désactivation des photoamorceurs dans leurs états excités, singulets ou triplets, est d'autant plus marquée, que la durée de vie des états excités est élevée. Ainsi, les photoamorceurs de Type II, à cause de l'amorçage de la polymérisation par voie bimoléculaire et de la durée de vie longue de leurs états excités, sont plus sensibles à l'inhibition par le dioxygène que les systèmes de Type I (durée de vie de l'état excité pour un PI de Type I : 10^{-9} s vs 10^{-6} s pour un Type II)²⁸. La photopolymérisation étant généralement réalisée sur des couches minces, le ratio épaisseur à polymériser sur l'épaisseur oxygénée est faible. De ce fait, le phénomène d'inhibition peut être très marqué en photopolymérisation.

De multiples méthodes ont été mises au point pour limiter l'effet du dioxygène. Par exemple, en modifiant les conditions de réaction. La polymérisation peut être réalisée sous atmosphère inerte, en purgeant l'air à l'aide d'un gaz comme le diazote ou l'argon. Il est aussi possible de mettre en place une barrière physique entre la résine polymérisable et l'atmosphère ambiante, limitant, de fait, la réoxygénation du milieu réactionnel. L'altération de la perméabilité du dioxygène dans la résine, par le changement de la pression ou de la température à laquelle la réaction est réalisée, permet de diminuer le phénomène d'inhibition²⁸. En photopolymérisation, augmenter l'intensité de la source d'irradiation ou la concentration en photoamorceur réduit l'effet de l'oxygène²⁹. En effet, en modifiant ces deux paramètres, la production d'espèces réactives est plus rapide et plus conséquente. De ce fait, la fraction de radicaux inhibés par le dioxygène devient plus faible, voire négligeable. Toutefois, l'augmentation de la concentration en photoamorceur a aussi un effet négatif, l'effet de filtre interne, qui sera discuté dans une prochaine partie.

D'autres modifications de la résine polymérisable peuvent réduire l'impact du dioxygène. La viscosité est un facteur particulièrement important. En effet, pour des résines avec une viscosité élevée, la réoxygénation est plus lente que pour des échantillons à faible viscosité. Par conséquent, modifier ce paramètre en ajoutant des additifs ou en utilisant des monomères multifonctionnels, permet de diminuer l'inhibition. L'introduction de molécules capables de réagir avec l'oxygène et de le piéger, dans son état triplet, comme des oxydes de phosphine, réduit grandement l'impact de ce dernier^{28,30}. En outre, des composés tels que les esters d'oximes, capables de générer des gaz inertes comme le CO₂, lorsqu'ils sont soumis à l'irradiation, ont déjà montré leur efficacité. Par la formation de gaz inerte, une couche de passivation va apparaître à la surface de la résine, empêchant la réoxygénation du milieu et réduisant l'effet du dioxygène²⁸.

Il existe des stratégies variées pour limiter l'inhibition par l'oxygène. Cependant, toutes ne sont pas adaptées à la photopolymérisation. Par exemple, la photopolymérisation sous atmosphère inerte n'est pas aisée industriellement. Dans cette thèse, l'impact du dioxygène sera principalement réduit par deux méthodes : l'utilisation d'oxydes de phosphine comme photoamorceur, possédant une réactivité élevée vis-à-vis de la fonction acrylique de certains monomères, diminuant de fait, l'impact du dioxygène sur la cinétique de polymérisation, et l'ajout d'un macro-amorceur à forte viscosité dans les résines, réduisant ainsi, la diffusion du dioxygène.

4.2. Le retrait

Un autre désavantage de la polymérisation radicalaire est le phénomène de retrait. Celui-ci correspond à la perte de volume du polymère lors de la polymérisation. Cette diminution de volume peut varier de 5% à 20% avec les monomères (méth)acryliques³¹. Ce retrait est problématique dans plusieurs applications, telles que l'impression 3D où les objets obtenus peuvent être mal défini, ou dans le cadre des revêtements qui présenteront des défauts engendrés par ce phénomène.

Le retrait est principalement causé par la réduction de l'espace intramoléculaire, liée à la formation de liaisons simples entre les monomères d'une résine pendant la polymérisation. En effet, avant le début de la réaction, les monomères se trouvent à la distance de Van der Waals : 3,4 Å, dans le cas de l'éthylène (**Schéma 15**). Une fois la liaison simple formée, ils ne sont plus qu'à 1,54 Å (**Schéma 15**). Cette perte de volume est en partie compensée par le passage d'une liaison double ($d(\text{C}=\text{C}) = 1,34 \text{ \AA}$) à une liaison simple ($d(\text{C}-\text{C}) = 1,54 \text{ \AA}$)³². Il est à noter que le retrait est affecté par la fonctionnalité des monomères, par leurs natures chimiques, et par leurs masses molaires. Par conséquent, il est possible de jouer sur ces paramètres pour limiter ce phénomène³³.

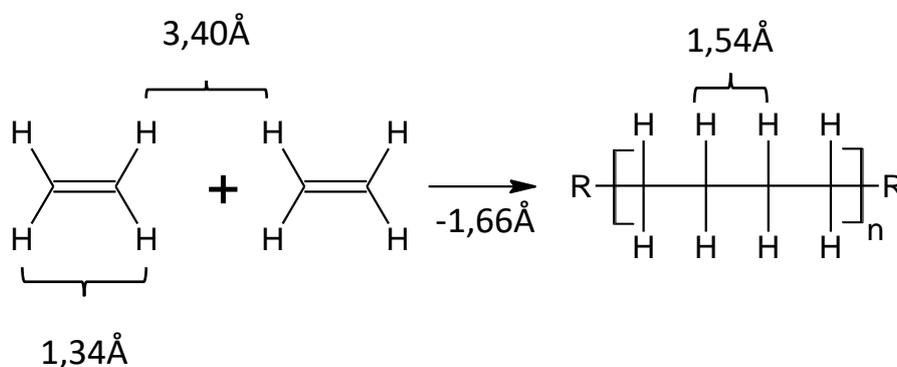


Schéma 15 : Illustration du phénomène de retrait en FRP dans le cas de deux molécules d'éthylène.

Plusieurs stratégies ont été étudiées pour éviter le retrait. Il existe des monomères avec des liaisons hydrogènes, présentant un retrait faible, pouvant être utilisés en polymérisation radicalaire. Une autre méthode consiste à diminuer la concentration en fonction polymérisable, par l'ajout de pré-polymères ou d'oligomères avec des masses molaires élevées, engendrant une réduction moins marquée du volume intramoléculaire. L'ajout de charges, telles que des particules de silice, de quartz ou de craie, peut aussi aider à diminuer le retrait, en réduisant la concentration en fonctions réactives par unité de volume^{34,35}. Cependant, celles-ci doivent être

inertes à la polymérisation, et peuvent être problématiques en photopolymérisation comme cela sera discuté dans la partie suivante.

4.3. Difficulté de pénétration de la lumière

La problématique actuelle majeure de la photopolymérisation est la pénétration de la lumière dans l'échantillon. En effet, l'intensité d'irradiation peut fortement diminuer avec l'épaisseur de l'échantillon et la capacité des espèces contenues dans la résine à absorber la lumière³⁶. Ce phénomène est appelé effet de filtre interne et est directement expliqué par la loi de Beer-Lambert (**Equation 1**). Comme illustré par cette loi, l'absorbance (A) de la lumière dans un échantillon à une longueur d'onde donnée, dépend du chemin optique de la lumière (l), du coefficient d'extinction molaire (ϵ), et de la concentration en espèces absorbant la lumière (C). Par conséquent, plus ces valeurs seront élevées, plus la pénétration de la lumière dans un échantillon sera faible. Ainsi, augmenter la concentration en photoamorceur dans un échantillon peut avoir un effet négatif sur la photopolymérisation, en rendant difficile l'irradiation de la totalité de la résine. Cet effet peut être limité par l'utilisation de molécules photosensibles possédant de bonnes propriétés de photoblanchiment³⁷. La dissociation de ces photoamorceurs va produire des composés possédant une absorbance plus faible que la molécule de départ. Ainsi, l'absorbance dans l'échantillon va diminuer avec la consommation du photoamorceur.

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

Equation 1 : Loi de Beer-Lambert.

Des composés insolubles dans les résines, comme les charges ou les pigments, vont aussi entraîner des difficultés de pénétration de la lumière. En fonction de leurs tailles et de leurs formes, ces composés vont avoir tendance à diffuser la lumière et créer des zones d'ombre. De ce fait, l'échantillon ne sera pas totalement irradié³⁶. Il est possible de diminuer cet effet par l'utilisation de longueurs d'onde plus grandes (proche infra-rouge/infra-rouge par exemple) qui permettent une meilleure pénétration de la lumière dans les échantillons épais et qui sont moins diffusées par les charges³⁸ (**Figure 1**). Par conséquent, l'utilisation de longueurs d'onde dans les proches infra-rouges/infrarouges peut être particulièrement intéressante pour polymériser ce type d'échantillon. Cependant, l'énergie des photons émis dans ce domaine spectral n'est pas suffisante pour décomposer des photoamorceurs standards, empêchant ainsi l'utilisation de ces

derniers sous l'irradiation de ces longueurs d'onde. Pour dépasser cette problématique, des procédés d'amorçages photoinduits se servant d'un effet photothermique ont été donc développés³⁹.

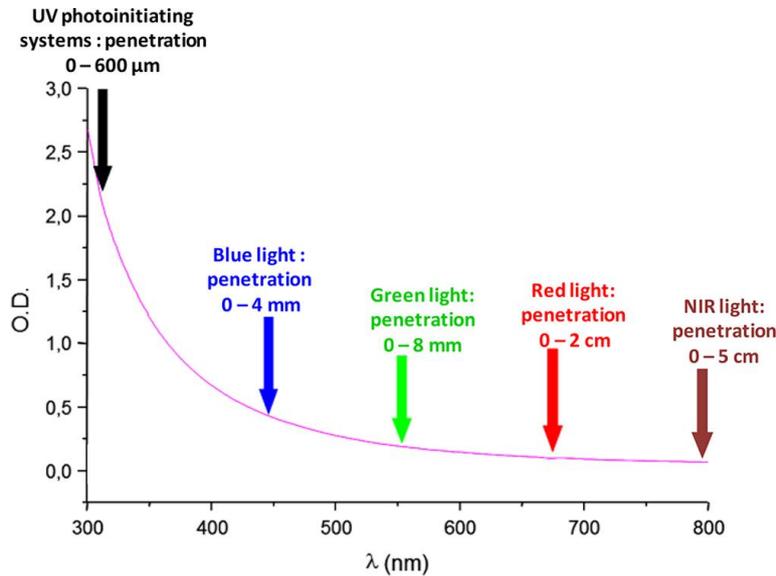


Figure 1 : Diffusion UV-vis de la lumière par un latex de polystyrène ; extrait de [38].

5. Amorçage photothermique

Des composés inorganiques, tels que des nanoparticules de carbones, ou organiques, comme les colorants infra-rouges, peuvent générer de la chaleur lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement infra-rouge^{40,41}. Ce phénomène est appelé effet photothermique et les composés le permettant sont des agents photothermiques. Ces agents, lorsqu'ils sont irradiés à une longueur d'onde adaptée, vont passer dans leur état excité. Pour revenir dans leur état fondamental, deux voies de désexcitation sont possibles. Soit par un processus radiatif, via l'émission d'un photon par fluorescence ou phosphorescence. Soit par des désactivations non-radiatives, telles que des conversions internes et des relaxations vibrationnelles qui vont générer de la chaleur^{42,43}. Par conséquent, il est nécessaire que l'agent photothermique utilisé présente une bonne absorption à la longueur d'onde d'irradiation (dans le proche infrarouge), mais aussi, que sa désexcitation se fasse par des procédés non-radiatifs. La capacité d'un agent photothermique à convertir la lumière en chaleur est mesurée par la conversion photothermique η . Celle-ci peut être calculée par l'Equation 2⁴³.

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

Equation 2 : Calcul de la conversion photothermique.

Avec h le coefficient de transfert thermique, S la surface sur laquelle est contenu l'agent photothermique, T_{max} la température maximale atteinte par l'échantillon, T_{amb} la température ambiante, Q la température dissipée par l'échantillon de référence, I l'intensité de la source d'irradiation et A_λ l'absorbance de l'agent photothermique à la longueur d'onde d'irradiation.

Avec un agent photothermique, il est possible de décomposer un amorceur thermique grâce à l'augmentation de la température, induite par son irradiation (**Schéma 16**). Cette voie d'amorçage permet de bénéficier des avantages de la polymérisation par voie thermique et photochimique³⁹. En effet, le contrôle spatial et temporel, inhérent à la photopolymérisation, est en grande partie conservé. La polymérisation photothermique étant induite par la lumière, la réaction n'aura lieu que dans les zones irradiées. De plus, celle-ci peut être stoppée en coupant l'irradiation. Du fait de l'utilisation de LED comme source d'irradiation, la consommation d'énergie pour ce procédé est aussi moindre que par voie thermique traditionnelle. D'autre part, la polymérisation par voie thermique étant très répandue, une vaste gamme d'amorceurs thermiques est accessible, et ils peuvent être directement utilisés en polymérisation photothermique. Par conséquent, l'amorçage de cette réaction est possible à des températures variées. Finalement, grâce à l'irradiation par des longueurs d'onde dans le proche infra-rouge, l'accès à la photopolymérisation d'échantillons épais et chargés (composites) devient possible. Dans ce domaine spectral, les effets de diffusion de la lumière, engendrés par le photoamorceur ou les charges, sont effectivement moins marqués, comme discutés précédemment³⁸. Toutefois, à cause de la faible énergie des photons émis par le rayonnement proche infra-rouge, l'utilisation de photoamorceurs courants en photopolymérisation n'est pas possible. De ce fait, des agents photothermiques, possédant une bonne conversion photothermique, sont nécessaires. Des colorants infrarouges comme l'IR-813 p-toluènesulfonate ont déjà montré une bonne efficacité pour ce type de procédé⁴⁴. Celui-ci sera utilisé dans la suite de cette thèse (**Partie III, Chapitre 3**).

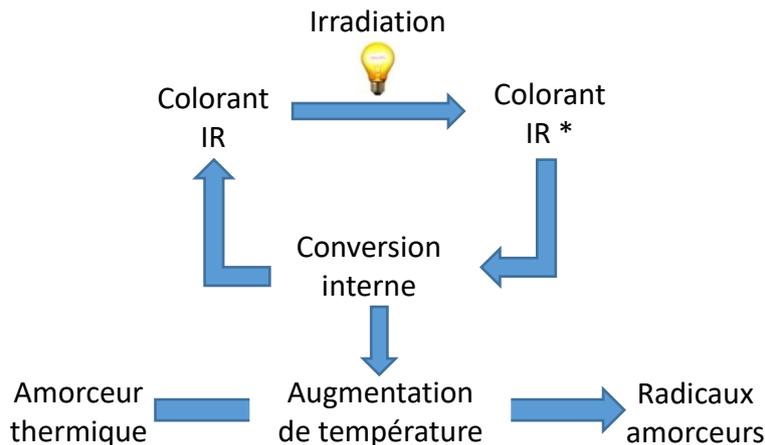


Schéma 16 : Principe de l'amorçage photoinduit.

6. Conclusion

Par la polymérisation radicalaire, il est possible d'obtenir des matériaux rapidement. Cette polymérisation peut être amorcée par voie thermique, photochimique ou redox. Il existe des limitations à la polymérisation radicalaire, telles que l'inhibition par le dioxygène ou le retrait. Néanmoins, il est possible de limiter ces problématiques, soit par la modification des conditions de réaction, soit par des adaptations des résines photosensibles.

Un des avantages de la photopolymérisation est la cinétique de la réaction. Actuellement, des photoamorceurs commerciaux comme le BAPO ou le TPO permettent une polymérisation rapide et efficace sous l'irradiation de la lumière UV. Toutefois, leur utilisation en photopolymérisation sous l'irradiation de la lumière visible reste limitée, à cause de leurs mauvaises propriétés d'absorption à ces longueurs d'onde. De plus, ces photoamorceurs présentent une toxicité élevée. Il est donc nécessaire de remplacer ces composés dans les applications grand public de la photopolymérisation, telles que l'impression 3D. Par conséquent, une partie de cette thèse sera dédiée au développement de nouveaux photoamorceurs capable d'amorcer la photopolymérisation sous irradiation de la lumière visible, avec une réactivité élevée et présentant une toxicité réduite.

La photopolymérisation présente d'autres intérêts majeur comme le contrôle spatial et temporel de la polymérisation. De ce fait, la photopolymérisation est particulièrement intéressante dans le cas de l'impression 3D qui sera présentée dans le prochain chapitre. L'impression 3D par photopolymérisation sera au cœur de ce travail de thèse.

7. Références

- (1) Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*; Springer New York: New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>.
- (2) Kazemi, M.; Faisal Kabir, S.; Fini, E. H. State of the Art in Recycling Waste Thermoplastics and Thermosets and Their Applications in Construction. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *174*, 105776. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105776>.
- (3) Odian, G. G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2004.
- (4) Braun, D. Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes. *Int. J. Polym. Sci.* **2009**, *2009*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2009/893234>.
- (5) Rudin, A.; Choi, P. *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Third edition.; Elsevier/AP: San Diego, 2013.
- (6) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley and Sons: USA, 2002.
- (7) Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 63–235. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002>.
- (8) Corrigan, N.; Jung, K.; Moad, G.; Hawker, C. J.; Matyjaszewski, K.; Boyer, C. Reversible-Deactivation Radical Polymerization (Controlled/Living Radical Polymerization): From Discovery to Materials Design and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *111*, 101311. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101311>.
- (9) Li, X.; Mastan, E.; Wang, W.-J.; Li, B.-G.; Zhu, S. Progress in Reactor Engineering of Controlled Radical Polymerization: A Comprehensive Review. *React. Chem. Eng.* **2016**, *1* (1), 23–59. <https://doi.org/10.1039/C5RE00044K>.
- (10) Pan, X.; Tasdelen, M. A.; Laun, J.; Junkers, T.; Yagci, Y.; Matyjaszewski, K. Photomediated Controlled Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *62*, 73–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.005>.

- (11) Audran, G.; Bagryanskaya, E. G.; Marque, S. R. A.; Postnikov, P. New Variants of Nitroxide Mediated Polymerization. *Polymers* **2020**, *12* (7), 1481. <https://doi.org/10.3390/polym12071481>.
- (12) Chao, L.; Chun-Yan, H.; Cai-Yuan, P. Polymerization Techniques in Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA). *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 3673–3689. <https://doi.org/10.1039/D0PY00455C>.
- (13) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- (14) Corrigan, N.; Yeow, J.; Judzewitsch, P.; Xu, J.; Boyer, C. Seeing the Light: Advancing Materials Chemistry through Photopolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (16), 5170–5189. <https://doi.org/10.1002/anie.201805473>.
- (15) Dietlin, C.; Schweizer, S.; Xiao, P.; Zhang, J.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization upon LEDs: New Photoinitiating Systems and Strategies. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (21), 3895–3912. <https://doi.org/10.1039/C5PY00258C>.
- (16) Ley, C.; Carré, C.; Ibrahim, A.; Allonas, X. Application of High Performance Photoinitiating Systems for Holographic Grating Recording. In *Holographic Materials and Optical Systems*; Naydenova, I., Nazarova, D., Babeva, T., Eds.; InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/66073>.
- (17) Moseley, H. Ultraviolet and Laser Radiation Safety. *Phys. Med. Biol.* **1994**, *39* (11), 1765–1799. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/39/11/001>.
- (18) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- (19) Munmaya Mishra, Y. Y.; Yusuf Yagci, T. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*; Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2009; Vol. 2.
- (20) Ley, C.; Allonas, X.; Christmann, J.; Ibrahim, A.; Carré, C. Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire: de la photochimie moléculaire à l'holographie. In *14ème Colloque international francophone sur les Méthodes et Techniques Optiques pour*

l'Industrie / 16ème congrès français du club FLUVISU/SFO (CMOI-FLUVISU 2015); Contrôles et Mesures Optiques pour l'Industrie; SFO: Pleumeur-Bodou, France, 2015; pp 124–129.

(21) Sumiyoshi, T.; Schnabel, W. On the Reactivity of Phosphonyl Radicals towards Olefinic Compounds. *Makromol. Chem.* **1985**, *186* (9), 1811–1823. <https://doi.org/10.1002/macp.1985.021860910>.

(22) Müller, S. M.; Schlögl, S.; Wiesner, T.; Haas, M.; Griesser, T. Recent Advances in Type I Photoinitiators for Visible Light Induced Photopolymerization. *ChemPhotoChem* **2022**, *6* (11). <https://doi.org/10.1002/cptc.202200091>.

(23) Zeng, B.; Cai, Z.; Lalevée, J.; Yang, Q.; Lai, H.; Xiao, P.; Liu, J.; Xing, F. Cytotoxic and Cytocompatible Comparison among Seven Photoinitiators-Triggered Polymers in Different Tissue Cells. *Toxicol. In Vitro* **2021**, *72*, 105103. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2021.105103>.

(24) Andrzejewska, E. Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (4), 605–665. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1).

(25) Nesvadba, P. Radical Polymerization in Industry. In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*; Chatgililoglu, C., Studer, A., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2012; p rad080. <https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad080>.

(26) Shao, J.; Huang, Y.; Fan, Q. Visible Light Initiating Systems for Photopolymerization: Status, Development and Challenges. *Polym Chem* **2014**, *5* (14), 4195–4210. <https://doi.org/10.1039/C4PY00072B>.

(27) Lee, T. Y.; Guymon, C. A.; Jönsson, E. S.; Hoyle, C. E. The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (Meth)Acrylates Photopolymerization. *Polymer* **2004**, *45* (18), 6155–6162. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.06.060>.

(28) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 557–589. <https://doi.org/10.1021/cr3005197>.

(29) Christmann, J.; Ley, C.; Allonas, X.; Ibrahim, A.; Croutxé-Barghorn, C. Experimental and Theoretical Investigations of Free Radical Photopolymerization: Inhibition and Termination Reactions. *Polymer* **2019**, *160*, 254–264. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.057>.

- (30) Bouzrati-Zerelli, M.; Maier, M.; Fik, C. P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Klee, J. E.; Lalevée, J. A Low Migration Phosphine to Overcome the Oxygen Inhibition in New High Performance Photoinitiating Systems for Photocurable Dental Type Resins: Photoinitiating Systems for Photocurable Dental Resins. *Polym. Int.* **2017**, *66* (4), 504–511. <https://doi.org/10.1002/pi.5262>.
- (31) Patel, M. P.; Braden, M.; Davy, K. W. M. Polymerization Shrinkage of Methacrylate Esters. *Biomaterials* **1987**, *8* (1), 53–56.
- (32) Jakubiak, J.; Linden, L. A. Contraction (Shrinkage) in Polymerization. Part I. Fundamentals and Measurements. *Polimery* **2001**, *46* (07/08), 522–528. <https://doi.org/10.14314/polimery.2001.522>.
- (33) Schneider, L. F. J.; Cavalcante, L. M.; Silikas, N. Shrinkage Stresses Generated during Resin-Composite Applications: A Review. *J. Dent. Biomech.* **2010**, *1* (1). <https://doi.org/10.4061/2010/131630>.
- (34) Schricker, S. R. Composite Resin Polymerization and Relevant Parameters. In *Orthodontic Applications of Biomaterials*; Elsevier, 2017; pp 153–170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100383-1.00009-6>.
- (35) Hamama, H. H. Recent Advances in Posterior Resin Composite Restorations. In *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*; Elsevier, 2019; pp 319–336. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.00019-5>.
- (36) Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization Processes of Thick Films and in Shadow Areas: A Review for the Access to Composites. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (46), 7088–7101. <https://doi.org/10.1039/C7PY01778B>.
- (37) Miller, G. A.; Gou, L.; Narayanan, V.; Scranton, A. B. Modeling of Photobleaching for the Photoinitiation of Thick Polymerization Systems. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40* (6), 793–808. <https://doi.org/10.1002/pola.10162>.
- (38) 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. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00051>.

- (39) Bonardi, A.-H.; Bonardi, F.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Noirbent, G.; Grant, T. M.; Fouassier, J.-P.; Dumur, F.; Lessard, B. H.; Gigmès, D.; Lalevée, J. Photoinduced Thermal Polymerization Reactions. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8808–8820. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01741>.
- (40) Kim, J. U.; Lee, S.; Kang, S. J.; Kim, T. Materials and Design of Nanostructured Broadband Light Absorbers for Advanced Light-to-Heat Conversion. *Nanoscale* **2018**, *10* (46), 21555–21574. <https://doi.org/10.1039/C8NR06024J>.
- (41) 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. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (7), 2280–2297. <https://doi.org/10.1039/C7CS00522A>.
- (42) Zhao, L.; Liu, Y.; Xing, R.; Yan, X. Supramolecular Photothermal Effects: A Promising Mechanism for Efficient Thermal Conversion. *Angew. Chem.* **2020**, *132* (10), 3821–3829. <https://doi.org/10.1002/ange.201909825>.
- (43) Xiao, L.; Chen, X.; Yang, X.; Sun, J.; Geng, J. Recent Advances in Polymer-Based Photothermal Materials for Biological Applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (10), 4273–4288. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00711>.
- (44) Bonardi, A.; Bonardi, F.; Noirbent, G.; Dumur, F.; Gigmès, D.; Dietlin, C.; Lalevée, J. Free-radical Polymerization upon Near-infrared Light Irradiation, Merging Photochemical and Photothermal Initiating Methods. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (2), 300–308. <https://doi.org/10.1002/pol.20190079>.

Partie I : Etat de l'art

Chapitre 2 : Impression 3D

Sommaire

Chapitre 2 : Impression 3D	45
1. Développement de l'impression 3D	45
2. Fonctionnement de l'impression 3D	46
3. Différentes technologies de fabrication additive	47
3.1. L'impression 3D par extrusion de matière	48
3.2. Fusion sur lit de poudre	50
3.3. L'impression par jet de matière	52
3.4. Impression 3D par photopolymérisation ou « VAT polymérisation »	53
4. Accès à la nanostructure	59
4.1. Impression à deux photons	59
4.2. Modification de la chimie des résines : le procédé PIMPS en impression 3D	61
5. Conclusion	63
6. Références	65

Chapitre 2 : Impression 3D

La polymérisation, et plus particulièrement la photopolymérisation, ont trouvé des applications dans des domaines variés, comme indiqué dans le **Chapitre 1 (La polymérisation radicalaire)**. Un de ces secteurs est l'impression 3D, aussi appelée fabrication additive (AM : Additive Manufacturing). Ce procédé consiste à transformer un modèle numérique, en objet physique, par l'utilisation d'une imprimante 3D. Le modèle physique est formé suite à l'ajout couche par couche de matière¹. Cette technologie est particulièrement intéressante, car contrairement à la fabrication soustractive, elle ne produit que très peu de déchet et permet d'accéder à des formes complexes non accessible par d'autres approches. De ce fait, la fabrication additive est une technologie d'intérêt dans le contexte actuel, où la réduction de la consommation des matières premières est fortement recherchée.

1. Développement de l'impression 3D

L'impression 3D est d'abord apparue comme une technologie de prototypage rapide. L'objectif était d'obtenir un objet complexe et personnalisable sans qu'il ne soit nécessaire d'utiliser un moule². La création de cette technique fait suite à plusieurs travaux de recherche durant les années 80. Que ce soient les travaux de Hideo Kodoma qui a développé une première technologie de prototypage rapide par écriture laser³, ou en 1984, par Jean-Claude André, Olivier de Witte et Alain le Méhauté, qui ont déposé un brevet pour une méthode de fabrication additive par stéréolithographie (SLA)⁴. Néanmoins, ce brevet n'a pas trouvé d'application immédiate dans l'industrie. La même année, Charles Hull, déposera un brevet qui sera à l'origine, quelques années plus tard, en 1987, des premières imprimantes SLA⁵. Durant cette même période, d'autres techniques de fabrication additive comme le dépôt de filaments fondus (FDM) et le frittage sélectif par laser (SLS) verront le jour^{6,7}. Jusqu'à la fin des années 90, les avancées dans le domaine de l'impression 3D ont été relativement lentes et se sont faites en parallèle des progrès dans le domaine informatique, plus particulièrement du développement de la conception assistée par ordinateur (CAO), outil essentiel à la création d'un modèle numérique⁸. Au début des années 2000, plusieurs secteurs ont commencé à s'intéresser à la fabrication additive, tels que la médecine^{9,10}, avec la première impression 3D de prothèse¹¹, ou l'aérospatiale¹². Ce n'est qu'à partir des années 2010 que la fabrication additive a connu un réel

essor, suite au passage dans le domaine public des brevets concernant la plupart des techniques d'impression 3D¹³. Pendant cette période, plusieurs entreprises ont créé leurs propres imprimantes 3D, rendant ce procédé plus accessible^{8,13}. Il s'en est suivi une évolution importante des technologies de fabrication additive, ces dernières devenant toujours plus précises, avec des vitesses de production de plus en plus élevées et permettant l'impression d'objets très complexes¹¹. De par son adaptabilité, et la variété de matériaux disponibles, l'impression 3D a été adoptée dans plusieurs domaines industriels, que ce soit l'aérospatial, l'électronique, ou encore le biomédical¹⁴.

La fabrication additive n'était au départ, que considérée comme une technologie de prototypage rapide, mais elle est devenue récemment une méthode permettant d'accéder à un produit fini grâce à l'évolution des techniques d'impression, et par le développement des matériaux pouvant être introduits dans les différents procédés¹¹. Cependant, son application à l'échelle industrielle reste complexe à cause de certaines limitations de ces procédés qui seront discutées dans la suite de cette partie.

2. Fonctionnement de l'impression 3D

En fabrication additive, l'obtention d'un objet est divisée en 3 étapes, et ce, quelle que soit la technologie d'impression 3D utilisée^{15,16}.

Dans un premier temps, un modèle va être réalisé par conception assistée par ordinateur (CAO). L'objet peut être créé par des logiciels de modélisation 3D ou par le scan d'un modèle préexistant. La seconde étape consiste à diviser l'objet en fines couches à l'aide d'un logiciel de « slicing » rendant le modèle lisible pour une imprimante 3D. Pendant cette étape, les paramètres d'impression comme l'épaisseur des couches (résolution de l'objet), l'orientation du modèle, le temps d'irradiation par couche (en impression par photopolymérisation), peuvent être modifiés. Ensuite, le modèle découpé est transféré à une imprimante 3D. Une fois l'objet obtenu, des étapes de post-traitement sont généralement réalisées, pour que la pièce imprimée soit en accord avec le cahier des charges. Celles-ci correspondent à la suppression des supports dans le cas d'un objet complexe, à une seconde polymérisation pour améliorer les propriétés mécaniques du modèle, ou à l'application d'un revêtement pour modifier les propriétés de surface de ce dernier. Les différentes étapes pour l'obtention d'un objet sont représentées dans le **Schéma 1**.

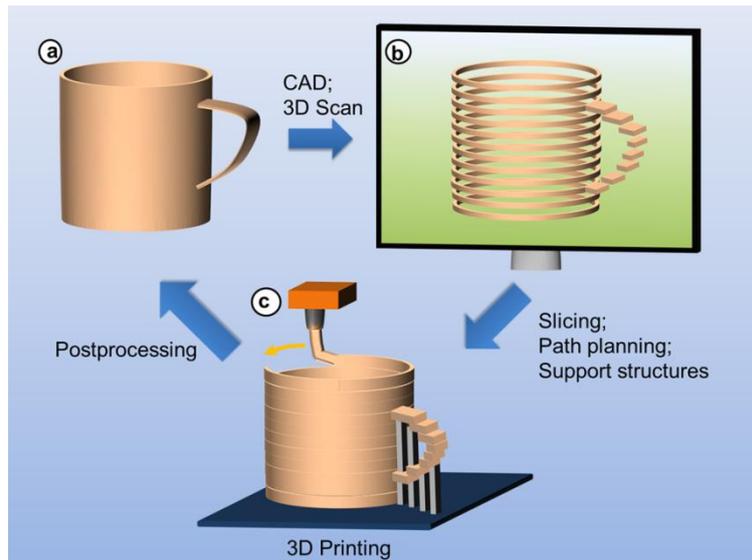


Schéma 1 : Principes de base de la fabrication additive a) création du modèle 3D par CAO ou par numérisation d'un objet ; b) découpage du modèle et ajout de supports pour rendre le fichier lisible par une imprimante 3D ; c) impression 3D du fichier slicé et post-traitement pour obtenir un objet comparable au modèle numérique ; extrait de [1].

3. Différentes technologies de fabrication additive

Au cours de son développement, de multiples méthodes de fabrication additive sont apparues. L'American Society for Testing and Materials (ASTM) classe la totalité des techniques suivant 7 groupes (1) l'extrusion de matière, (2) le jet de matière (Material Jetting), (3) la fusion sur lit de poudre (Powder Bed Fusion), (4) la photopolymérisation (« VAT » polymérisation), (5) le jet de liant (Binder Jetting), (6) le laminage de feuilles (sheet lamination) et (7) le dépôt sous énergie concentrée (directed energy deposition)¹. Le choix d'une technique par rapport à une autre, dépend du type de matériaux utilisés, de la taille de l'objet, du cahier des charges pour l'application finale (précision de l'impression, propriétés mécaniques, taille de l'objet) et du coût. Chaque méthode d'impression 3D possède ses avantages et ses inconvénients qui seront discutés dans la suite de cette partie¹⁷. Toutefois, certains avantages sont communs à toutes les techniques, comme l'accès rapide à des pièces complexes, ou la personnalisation des objets rendant la fabrication additive particulièrement attractive. D'un autre côté, la nécessité de réaliser des post-traitements sur les modèles, l'anisotropie des propriétés mécaniques liées aux paramètres d'impression, et la consommation d'énergie élevée de ces procédés, freinent leurs utilisations à plus grande échelle, en particulier en production de masse.

3.1. L'impression 3D par extrusion de matière

En impression 3D par extrusion de matière, deux procédés sont à différencier : la fabrication par dépôt de filament fondu (Fused Deposition Materials (FDM), en anglais), et l'impression par jets d'encre (DIW pour Direct Ink Writting). Ces deux technologies reposent sur le même procédé de fabrication de l'objet, mais le matériau initial utilisé diffère.

3.1.1. Dépôt de filament fondu

Dans le cas du procédé FDM, un filament de thermoplastique va être chauffé au-delà de sa température de fusion en passant au travers d'une extrudeuse, constituée d'un bloc chauffant et d'une buse d'impression. Le polymère est ensuite déposé sur une plateforme d'impression. Une fois la couche refroidie, la tête d'impression va s'élever, ou la plateforme va s'abaisser et la couche suivante va être déposée (**Schéma 2**)¹⁸. Dans certains cas, pour obtenir une meilleure adhésion entre les différentes couches, une température élevée peut être maintenue en chauffant le plateau d'impression.

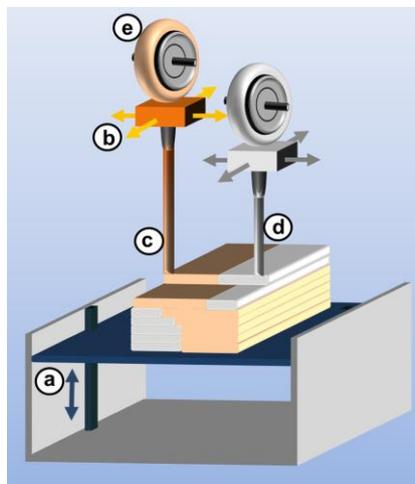


Schéma 2 : Procédé d'impression 3D par dépôt de filament fondu comprend (a) une plate-forme d'impression mobile verticalement, (b) une tête d'impression par extrusion tempérée pour le dépôt (c) du modèle et (d) du matériau de support stocké dans (e) des matières premières contenant des filaments de thermoplastiques enroulés sur une bobine ; extrait de [1].

Avec cette technologie d'impression 3D, des polymères thermoplastiques, possédant des températures de fusion faible, comme le nylon, l'acide polylactique (PLA), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) sont couramment utilisés¹⁸. En outre, des charges, des colorants ou des renforts, tels que des fibres de carbone, peuvent être introduits dans les filaments tout en gardant une impression 3D efficace. Des matériaux composites, des copolymères à blocs, et des

polymères biocompatibles ont déjà été utilisés avec ce type d'imprimante 3D¹. De plus, l'accès à l'impression multi-matériaux est rendu possible par cette technologie, grâce à l'utilisation de plusieurs têtes d'extrusion. Ce procédé est donc intéressant dans le cas d'objets complexes nécessitant des supports, ou un matériau sacrificiel, pouvant être dissous chimiquement dans un solvant, est généralement utilisé pour former les supports.

Du fait de sa facilité d'utilisation, de la grande variété de matériaux disponibles et de leurs faibles coûts, l'impression 3D par FDM est une technologie très courante. Cependant, elle présente des limitations. A cause de la largeur des fils et du diamètre de la buse d'extrusion, les couches constituant l'objet final sont épaisses,¹⁹ entraînant une mauvaise résolution de l'objet. De plus, une certaine anisotropie des propriétés mécaniques peut être observée¹⁵. En effet, à cause de la méthode de superposition des couches, il peut exister une faible adhésion entre ces dernières, engendrant des différences de propriétés entre les directions X, Y et Z de l'objet. Par conséquent, un recuit proche de la Tg des polymères de départ est souvent nécessaire pour améliorer les propriétés mécaniques des modèles.

3.1.2. Impression par jet d'encre

La méthode d'impression par jet d'encre (DIW pour Direct Ink Writing en anglais) fonctionne comme la technologie FDM. En effet, un filament de matière va aussi être déposé sur une plateforme d'impression pour permettre la formation de l'objet. Néanmoins, pour cette méthode, le filament thermoplastique est remplacé par un matériau viscoélastique, possédant des propriétés élastiques au repos, et visqueuses lorsqu'il est soumis à la contrainte (**Schéma 3**). De ce fait, aucune chauffe n'est nécessaire lors de l'impression. Le contrôle du dépôt est réalisé par un système de piston et de seringue soumettant la résine à une contrainte suffisante pour qu'elle devienne visqueuse¹⁶.

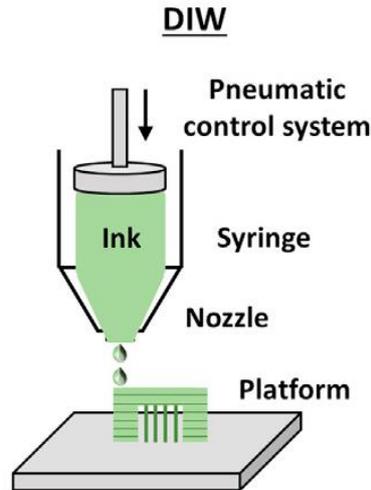


Schéma 3 : Principe de l'impression 3D par jet d'encre ; extrait de [11].

Du fait qu'il n'y ait pas besoin de chauffer la résine lors de l'impression, des matériaux biologiques, devant rester sous certaines conditions physiologiques, peuvent être imprimés. Ainsi, des impressions de matériaux biocompatibles, avec des cellules vivantes ou des systèmes micro-vasculaires, ont déjà été réalisées. En outre, les avantages de la technologie FDM sont aussi conservés. En effet, des impressions de résines contenant des charges sont possibles tant que les propriétés rhéologiques de ces dernières permettent le dépôt. Des impressions multi-matériaux sont aussi réalisables en gardant la même procédure que pour une FDM classique. Avec cette technique d'impression 3D, les post-traitements ne peuvent être effectués. En effet, à cause des matières premières utilisées, soumettre l'objet final à un recuit pourrait entraîner la déformation de ce dernier, ou altérer ses propriétés physico-chimiques¹⁶.

3.2. Fusion sur lit de poudre

La fusion sur lit de poudre (PBF pour Powder Bed Fusion en anglais) est une technique de fabrication additive dans laquelle l'objet va être formé suite à la consolidation d'un matériau sous forme de poudre grâce à l'application de chaleur. Plusieurs méthodes sont à distinguer : le frittage sélectif par laser (SLS pour Selective Laser Sintering), la fusion par faisceau d'électrons, (EBM pour Electron Beam Melting), le frittage laser direct de métal (Direct Metal Laser Sintering : DMLS) ou la fusion sélective par laser (SLM pour Selective Laser Melting)²⁰. L'emploi d'une méthode ou d'une autre va dépendre du type de poudre utilisée pour former le modèle final. De fait, à travers ces différentes technologies, la fabrication additive d'objets

complexes est possible avec une vaste gamme de matériaux, que ce soit des polymères, des métaux, ou des céramiques²¹.

Même si les technologies d'impression 3D sur lit de poudre sont variées, le procédé de fabrication reste sensiblement identique. Lors de la fabrication d'un objet, deux bacs de poudre sont utilisés. Un bac va servir de réserve de poudre, tandis que dans l'autre, le modèle souhaité va être produit. Lors de l'impression d'une couche, une faible quantité de poudre est transférée de la réserve vers le bac d'impression. Ensuite, un laser va venir fritter ou fondre la fine couche formée (en fonction de la technologie d'impression) suivant le schéma défini lors de la création du modèle numérique. Une fois la couche solidifiée, un rouleau va à nouveau transférer de la poudre dans le bac d'impression et le processus sera répété jusqu'à l'obtention de l'objet (**Schéma 4**). Pendant toute la durée de l'impression, les lits de poudres vont être maintenus à une température légèrement inférieure à la température de fusion des matériaux utilisés, évitant ainsi, un apport d'énergie trop important pour permettre la fusion ou le frittage. La vitesse d'impression et les propriétés finales de l'objet sont fortement affectées par la granulométrie de la poudre, sa température de fusion, la puissance du laser, l'épaisseur des couches et la température des bacs²².

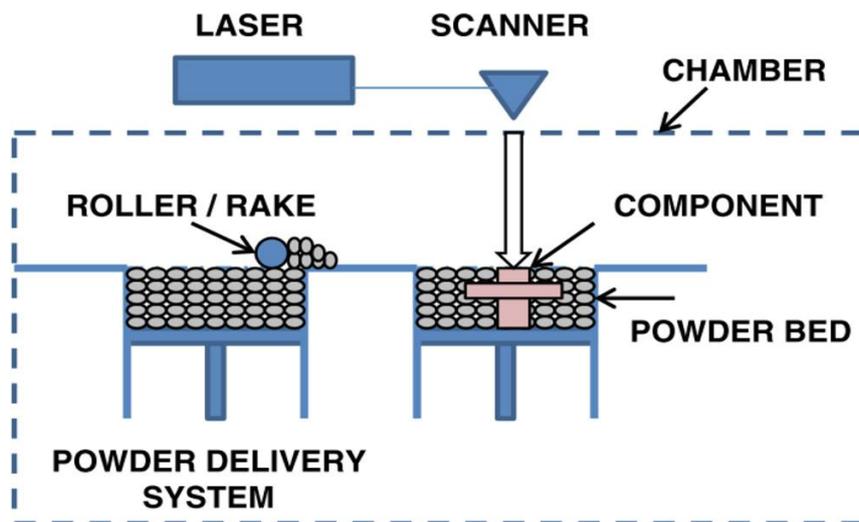


Schéma 4 : Principe de l'impression 3D par fusion sur lit de poudre ; extrait de [20].

La fusion sur lit de poudre est particulièrement intéressante, car elle permet l'impression 3D avec des matériaux variés. De plus, les modèles étant directement élaborés à l'aide de la poudre, il n'est pas nécessaire de créer des supports pour la fabrication d'objets complexes, les parties suspendues de ces derniers étant directement supportées par la poudre. Par conséquent, la quantité de matière consommée, ainsi que les temps d'impression, sont réduits par rapport aux autres techniques d'impression 3D²². Cependant, la résolution des modèles est plus faible

que pour les autres procédés. En effet, la surface des objets formés présente généralement une rugosité élevée. De ce fait, des post-traitements, tels que des polissages ou l'application de vernis, sont habituellement réalisés pour obtenir les propriétés souhaitées^{22,23}.

3.3. L'impression par jet de matière

En impression par jet d'encre, ou Material Jetting (MJ), le modèle va être obtenu suite au dépôt goutte par goutte d'une résine liquide par une tête d'impression, pour former les différentes couches (**Schéma 5**). Ces gouttelettes sont ensuite solidifiées suivant différents procédés dépendant des propriétés physico-chimiques de ces dernières. Ainsi, l'objet peut être formé suite à l'évaporation d'un solvant, par le refroidissement de la goutte, par polymérisation thermique ou encore par photopolymérisation²¹.

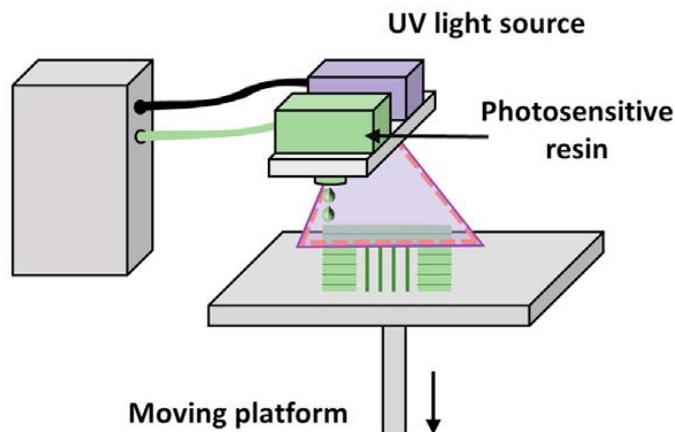


Schéma 5 : Principe de l'impression 3D par jet de matière ; extrait de [11].

En fonction des propriétés rhéologiques des résines, deux méthodes de dépôt sont à disposition. Le dépôt goutte par goutte ou Drop On Demand (DOD), qui sera privilégié pour des encres à forte viscosité et dans le cadre de la micro-fabrication. Et le Continuous InkJet (CIJ), où le dépôt est réalisé en continu, suite à la formation d'une colonne de gouttelettes à la sortie de la tête d'impression. Cette méthode est généralement préférée pour les encres à faible viscosité²⁴. A cause du mode de fonctionnement de l'impression 3D par jet de matière, la rhéologie des résines est particulièrement importante pour obtenir une bonne résolution. En effet, la viscosité de l'encre et la tension de surface des gouttes vont impacter l'étalement de ces dernières sur le substrat, affectant directement la résolution du modèle final¹⁶. De plus, des

paramètres liés à l'imprimante, tels que la vitesse d'extrusion et le diamètre des buses, ont aussi un effet notable sur la précision de l'impression. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de ces différents facteurs.

L'avantage majeur de l'impression par jet de matière est sa résolution. En effet, grâce au dépôt goutte par goutte, une précision élevée peut être obtenue lors de la fabrication. De plus, les impressions multi-matériaux sont possibles par l'utilisation de plusieurs têtes d'impression¹¹. De ce fait, des supports peuvent être créés avec un matériau sacrificiel, lors de la fabrication d'objets complexes, réduisant ainsi les étapes de post-traitement. Finalement, cette méthode de fabrication est considérée comme une solution durable, car seule la quantité de matière nécessaire à l'obtention du modèle est déposée²⁵.

Néanmoins, les procédés par MJ possèdent des désavantages. Bien que les résolutions permises par cette technologie soient élevées, le dépôt de très fines couches entraîne des temps de fabrication plus longs que pour toutes les autres méthodes d'impression. En outre, les propriétés mécaniques des objets imprimés sont faibles, à cause d'une mauvaise adhésion entre les différentes couches. Enfin, les coûts élevés des résines et des imprimantes, font que ce procédé n'est pas le plus accessible^{11,16}.

3.4. Impression 3D par photopolymérisation ou « VAT polymérisation »

En impression 3D par photopolymérisation, une résine photosensible est placée dans une cuve avec un fond transparent généralement appelé « VAT », et va être irradiée suivant un schéma défini pour former l'objet souhaité²¹. Plusieurs catégories d'impression 3D sont à différencier : la stéréolithographie (SLA), l'impression par Digital Light Processing (DLP), l'impression par Liquid Crystal Display (LCD) et l'impression par Continuous Liquid Interface Production (CLIP). Ces 4 procédés diffèrent par la source d'irradiation utilisée pour induire la photopolymérisation. Deux méthodes de fabrication, s'appliquant principalement aux technologies SLA, sont utilisables²⁶. L'impression ascendante (**Schéma 6A**), où la source d'irradiation est placée sous le bac contenant la résine. Dans ce cas, l'objet formé va s'élever au-dessus de la résine après la formation d'une couche. Cette technique ne nécessite qu'une faible quantité de résine, mais est relativement lente, à cause de l'élévation de l'objet au-dessus de la résine entre l'impression de chaque couche. L'autre technique étant l'impression

descendante (**Schéma 6B**), où la plateforme et donc la pièce à imprimer sont immergées dans la résine, et vont descendre dans une cuve au fur et à mesure de la formation du modèle. Dans ce cas, la source d'irradiation est placée au-dessus de la résine. Avec cette méthode, une quantité importante de résine doit être utilisée contrairement à l'impression ascendante. Mais, la vitesse de fabrication est plus rapide, la pièce étant en permanence immergée dans la résine.

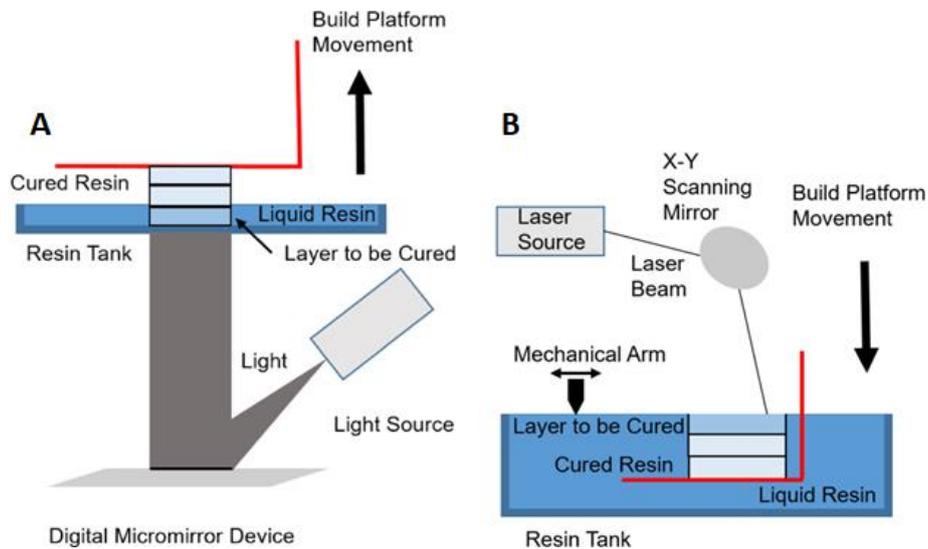


Schéma 6 : Principe de l'impression 3D [A] ascendante et [B] descendante ; extrait de [27].

En comparaison des autres procédés, les technologies d'impression 3D par photopolymérisation donnent des objets avec une meilleure résolution, car elles permettent d'imprimer des couches de très faibles épaisseurs²⁸. De ce fait, il est possible d'accéder à des échelles de taille très petites, de l'ordre du micromètre, voire du nanomètre avec les technologies d'impression à deux photons, qui seront discutées dans la sous-partie suivante²⁹. De plus, une grande variété de résines photopolymérisables peut être adaptée à ce type de procédé. En effet, des matériaux à base de résines biocompatibles, ou de résines composites, contenant un mélange céramique polymère, ont déjà été obtenus. Enfin, l'impression d'objets rigides comme flexibles est possible³⁰.

Toutefois, certaines difficultés persistent. Les objets obtenus par ces procédés ont généralement des propriétés mécaniques plus faibles qu'avec les autres technologies. Par conséquent, des post-traitements, comme des recuits ou des post-polymérisations, sont souvent réalisées pour améliorer les propriétés finales de l'objet. Contrairement à la FDM, en polymérisation VAT, l'insertion de fibre ou de charge dans les résines reste problématique à cause des limitations de la photopolymérisation, évoquées dans la partie précédente. L'impression multi-matériaux est, elle aussi, complexe. En effet, l'introduction dans les

réservoirs de résines non-miscibles est impossible. Cependant, il est possible d'utiliser plusieurs réservoirs, mais des contaminations entre les différentes résines peuvent survenir³¹. En outre, l'ajout de supports sur les modèles complexes est toujours nécessaire, rajoutant des étapes de post-traitement. Finalement, la viscosité des résines doit être adaptée. Si cette dernière est trop élevée, cela peut grandement ralentir l'impression et engendrer des défauts sur les objets³².

Dans la suite de cette sous-partie, les procédés d'impression SLA, DLP et LCD seront détaillés. La méthode CLIP étant une variante de la DLP, ne sera pas discutée.

3.4.1. Impression par SLA

La fabrication additive par stéréolithographie est une des premières techniques d'impression 3D à avoir été développée. Par conséquent, cette technologie est la plus courante dans le cas de la photopolymérisation. Dans ce procédé, la polymérisation d'une résine photosensible est induite suite à son irradiation par un laser³⁰. Plusieurs longueurs d'onde sont possibles pour ce dernier, allant des UV (350nm) aux proches UV (405nm).

Lors de l'impression, l'objet va être formé couche par couche sur une plateforme immergée dans une résine photopolymérisable (**Schéma 7**). Le laser va irradier les zones souhaitées pour induire leur polymérisation. Une fois une couche formée, la plateforme va remonter pour permettre d'égaliser le niveau de la résine puis redescendre pour que la couche suivante puisse être formée. Cette procédure va être répétée jusqu'à l'obtention de l'objet.

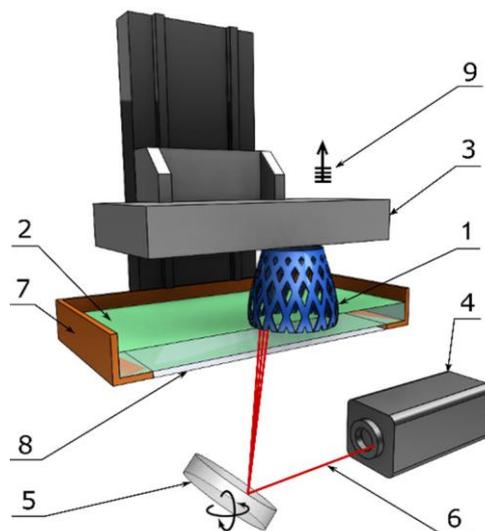


Schéma 7 : Fonctionnement d'une imprimante SLA : (1) pièce imprimée, (2) résine liquide, (3) plate-forme de construction, (4) laser UV, (5) miroir de balayage, (6) faisceau laser, (7) réservoir de résine, (8) fenêtre et (9) élévation couche par couche ; extrait de [30].

La résolution de l'impression en SLA est particulièrement affectée par la qualité de la source d'irradiation. En effet, en fonction de l'intensité d'irradiation du laser et de la taille du spot, la définition de l'objet final ne sera pas la même. De plus, du fait que la polymérisation d'une couche soit réalisée point par point, le temps d'impression est fortement affecté par la surface à irradier. De ce fait, plus la surface d'une couche sera importante, plus l'impression sera longue. Si une bonne résolution n'est pas nécessaire, il est possible de choisir un laser avec une taille de spot plus large pour que l'impression soit plus courte. Toutefois, cette technologie permet d'imprimer des objets de grande taille, le laser pouvant se déplacer sur un large espace, avec des structures complexes, tout en gardant une meilleure résolution qu'en FDM³³.

3.4.2. Impression par DLP

En DLP, l'objet sera imprimé directement couche par couche, contrairement au mode SLA où l'irradiation de la résine était réalisée point par point. Cette irradiation couche par couche est possible grâce à l'introduction dans l'imprimante d'une matrice de micro-miroir (Digital Micromirror Device : DMD) réfléchissant l'irradiation émise par une LED¹. Chaque micro-miroir constituant la matrice est indépendant et possède deux modes de fonctionnement. Un mode « on » dans lequel il va réfléchir la lumière et un mode « off », où la lumière ne sera pas réfléchi. Ainsi, il est possible d'irradier une couche dans sa totalité par ce type de procédé. Le mode de fonctionnement est similaire au procédé SLA, la DLP étant, elle aussi, basée sur la photopolymérisation. L'objet va donc être imprimé sur une plateforme, plongé dans une résine photopolymérisable. Au départ, la plateforme est immergée dans la résine à une distance d'une couche du fond du bac. Après la formation d'une couche, la plateforme va être remontée pour laisser l'épaisseur d'une couche entre elle et le fond du bain (**Schéma 8**).

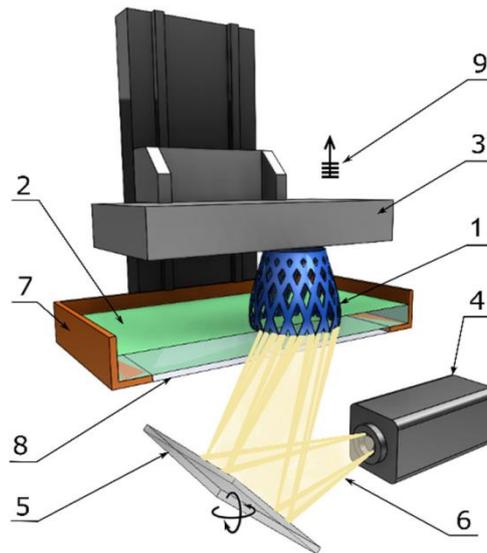


Schéma 8 : Composants d'une imprimante DLP typique : (1) pièce imprimée, (2) résine liquide, (3) plate-forme de construction, (4) source de lumière, (5) matrice de micro-miroir, (6) faisceau de lumière, (7) réservoir de résine, (8) fenêtre, (9) élévation couche par couche ; extrait de [30].

Du fait de son mode de fonctionnement, en DLP l'impression d'un objet est généralement plus courte qu'avec une SLA³². Pour la même raison, la vitesse d'impression n'est pas impactée par la surface d'une couche. Cependant, une résolution plus faible peut être observée en comparaison des technologies SLA. En DLP, la précision dépend principalement de la qualité de la matrice et donc de la quantité de miroir contenu dans celle-ci, ainsi que de leurs tailles. Plus les miroirs auront une taille faible, meilleure sera la résolution. Un des autres avantages de la DLP est la source d'irradiation pouvant être utilisée. Bien qu'initialement les longueurs d'onde choisies étaient dans les UV, des DLP permettant l'irradiation dans le visible (465nm) sont récemment apparues². De ce fait, l'impression 3D de résines biocompatibles, habituellement sensibles au rayonnement énergétique comme les UV, est possible par cette méthode. Cependant, il est nécessaire d'adapter les résines et de trouver des photoamorceurs permettant l'amorçage de la photopolymérisation à ces longueurs d'onde.

3.4.3. Impression par LCD

Le principe d'impression 3D par LCD est comparable à celui de la DLP. En effet, l'irradiation de la résine se fait à nouveau couche par couche, permettant d'avoir des vitesses d'impression élevées. Néanmoins, la matrice de micro-miroir est remplacée par un écran LCD. Ainsi, lors de l'impression, la lumière passera à travers cet écran et la forme à imprimer sera

formée grâce à celui-ci (**Schéma 9**)³⁴. Pour cette méthode d'impression, l'écran LCD va fonctionner comme un masque.

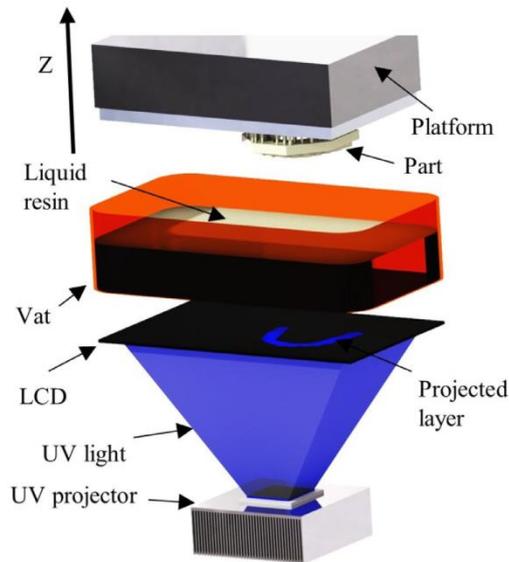


Schéma 9 : Principaux composants d'une imprimante 3D LCD ; extrait de [35].

Les écrans LCD sont constitués de cristaux liquides qui permettent de polariser la lumière, d'électrodes transparentes pouvant appliquer un courant aux cristaux liquides, et de deux polarisateurs placés perpendiculairement entre eux, laissant passer la lumière polarisée dans la même direction qu'eux³⁶. Pendant une impression, la lumière va traverser un premier polarisateur. Ensuite, elle va traverser les cristaux liquides. Si aucun courant n'est appliqué aux électrodes, les cristaux seront orientés pour modifier la polarisation de la lumière de telle sorte à ce qu'elle puisse traverser le deuxième polarisateur et ainsi permettre l'irradiation de la résine. En appliquant un courant aux cristaux liquides, ces derniers vont s'orienter perpendiculairement par rapport au second polarisateur horizontal. Par conséquent, la lumière ne sera pas transmise et la résine ne sera pas irradiée. Ces écrans LCD permettent de créer un masque, au travers duquel la lumière va passer, rendant possible l'impression couche par couche³⁵.

L'intérêt de ce type d'imprimante réside principalement dans le fait que ces technologies soient moins coûteuses que la SLA ou la DLP, tout en gardant une résolution de l'objet proche de celle permise par la DLP³³. De plus, il est possible d'utiliser des longueurs d'onde variées (entre 400nm et 600nm) pour la source d'irradiation³⁷. Cependant, les technologies d'impression 3D par LCD possèdent des défauts, essentiellement liés à l'écran LCD. En effet, au cours des changements de courant, une faible quantité de cristaux liquides peut ne pas se réorienter. Par conséquent, la lumière sera transmise dans des zones non désirées, résultant en une baisse de la résolution. En outre, la lumière devant traverser l'écran LCD, l'intensité

transmise à la résine sera très faible. Ainsi, des résines plus réactives que pour les procédés DLP ou SLA doivent être utilisées. Finalement, les écrans LCD doivent être remplacés régulièrement, car leur durée de vie est courte³³.

4. Accès à la nanostructure

Bien que l'impression 3D par photopolymérisation permette de contrôler les propriétés macroscopiques et microscopiques des objets imprimés, la modification des propriétés nanoscopiques reste compliquée. Diverses stratégies ont été développées pour accéder à cette échelle, soit par le développement des technologies de fabrication additive avec l'impression à deux photons, ou par la modification de la chimie des résines et l'utilisation du procédé PIMPS (Polymerization Induced Micro-Phase Separation)³⁸.

4.1. Impression à deux photons

L'impression à deux photons (TPP : Two Photons Printing) est une des méthodes d'impression 3D permettant l'accès à l'échelle nanoscopique³⁹. Cette technique est aussi basée sur la photopolymérisation d'une résine. Cependant, le procédé d'amorçage de la polymérisation diffère en comparaison des technologies discutées précédemment. En TPP, la photopolymérisation fait suite à l'absorption par un photoamorceur de deux photons⁴⁰. Généralement, l'irradiation du photoamorceur se déroule de la façon suivante : celui-ci va absorber un premier photon émis par un laser (longueur d'onde dans le proche infrarouge) et passé dans un état intermédiaire virtuel de très faible durée de vie. Durant cette période, la molécule va absorber un second photon, provenant d'un laser pulsé, et passer dans son état excité, entraînant la formation des espèces réactives (**Schéma 10**)^{41,42}. La durée de vie de l'état virtuel étant très courte, des sources d'irradiation, telles que des lasers femto/picoseconde, capables d'émettre une forte densité de photons, doivent être utilisées.

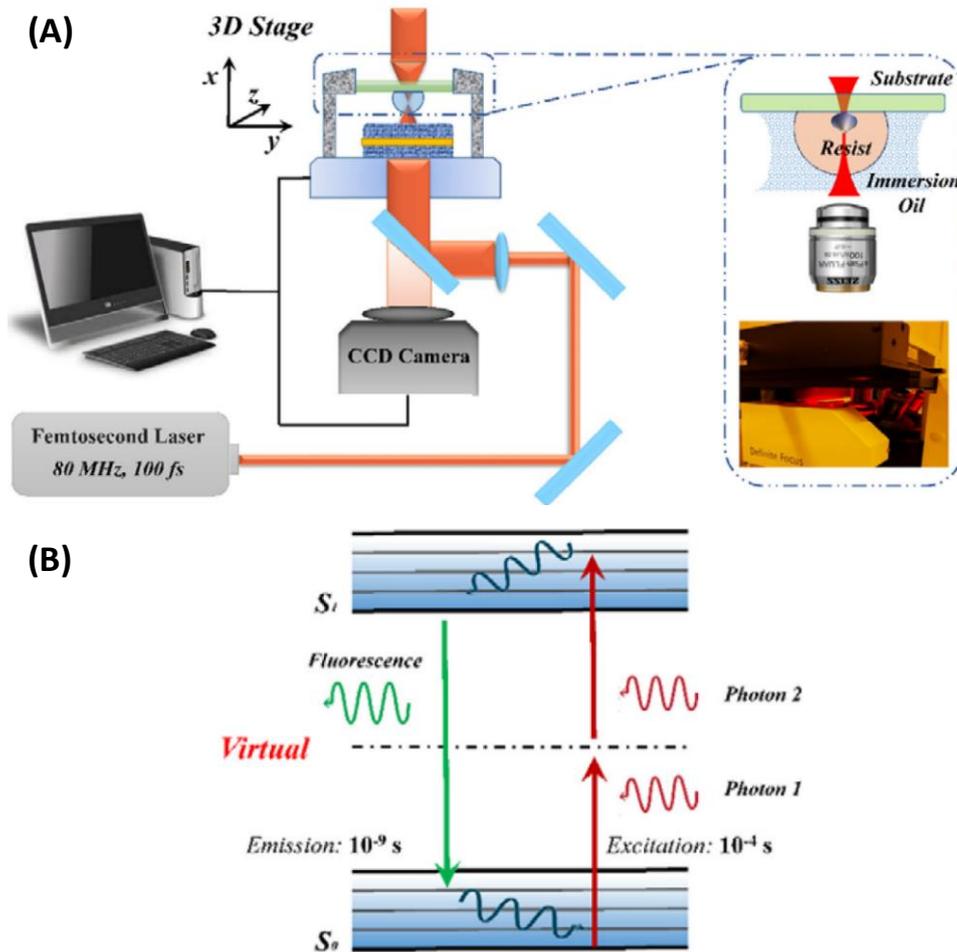


Schéma 10 : (A) Exemple de système d'impression TPP, composé d'un laser femtoseconde, d'une caméra CCD (Charge Couple Device), d'une platine mobile et d'un système de contrôle. (B) Diagramme de l'absorption simultanée de deux photons ; extrait de [41].

L'amorçage n'ayant lieu qu'au point focal, la polymérisation de très faibles volumes (voxels), de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$, est possible^{42,43}. De plus, le photopolymère créé, n'absorbant pas, ou que très faiblement la lumière à la longueur d'onde d'irradiation, la polymérisation peut avoir lieu dans la totalité de la résine sans être gênée par l'objet formé. Finalement, l'impression TPP n'étant pas affectée par la diffraction de la lumière, il est possible de réaliser des structures avec une dimension de l'ordre de 100nm ⁴⁴.

Toutefois, les lasers contenus dans ce type d'imprimante sont relativement coûteux, et l'impression d'objet macroscopique n'est pas possible. Par conséquent, d'autres méthodes de fabrication additive sont nécessaires pour obtenir des modèles macroscopiques nanostructurés.

4.2. Modification de la chimie des résines : le procédé PIMPS en impression 3D

Un des procédés permettant l'obtention de matériaux nanostructurés passe par l'introduction de copolymères à blocs dans les résines photopolymérisables. En effet, ces derniers présentent une séparation de phase à cause de l'incompatibilité thermodynamique des polymères les constituants, résultant en une structuration du matériau à l'échelle nanométrique⁴⁵. De plus, il est possible de contrôler la séparation de phase par le procédé PIMPS (Polymerization Induced Micro-Phase Separation). Cette approche consiste à solubiliser un homopolymère réactif (ex : un macro-amorceur ou macro-agent de transfert) dans un monomère liquide permettant l'obtention de matériaux polymères nanostructurés après la polymérisation complète du monomère⁴⁶. Le fonctionnement de ce procédé sera discuté plus en détail dans la partie suivante. Ici, seuls des exemples d'applications seront décrits.

Il est à noter que l'introduction de copolymères à blocs, en fabrication additive, n'est pas aisée. L'ajout de ces derniers va augmenter la viscosité des résines, entraînant des difficultés lors de l'impression 3D par photopolymérisation ou par dépôt de filament. En effet, l'augmentation de la viscosité de la résine va grandement ralentir l'impression pour les méthodes en photopolymérisation et nécessiter des températures de chauffe plus élevées pour les procédés par extrusion.

Ce n'est que récemment que des objets à base de copolymères à blocs ont été obtenus. Un des premiers exemples date de 2017, où des copolymères à blocs dendritiques ont été utilisés en FDM, dans le but de former des cristaux photoniques⁴⁷. Ici, le copolymère était synthétisé avant son introduction dans l'imprimante. L'auto-assemblage était ensuite induit par la chauffe appliquée au filament lors de l'impression 3D. Cette méthode a permis d'obtenir des structures relativement complexes avec des propriétés optiques variées sans qu'il ne soit nécessaire d'ajouter des colorants ou des pigments (**Figure 1**). Plus récemment, toujours dans le cadre des procédés de fabrication additive par extrusion, mais en DIW, le groupe de Bates a obtenu des élastomères à l'aide de copolymères brosses, capables de s'auto-assembler suite à leurs passages d'un état ordonné à désordonné⁴⁸. De plus, il leur a été possible de contrôler la taille des nano-domaines en modifiant la longueur des chaînes des copolymères brosses initiaux. Cependant, comme expliqué précédemment, la résolution des objets était faible à cause des techniques d'impression utilisées.

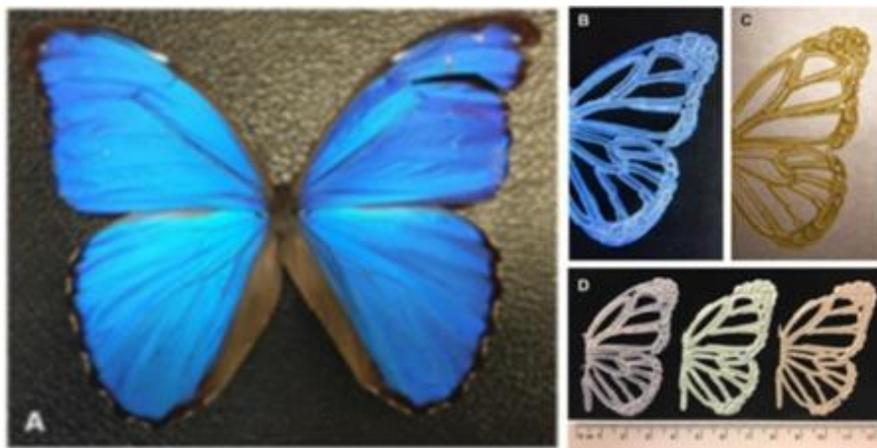


Figure 1 : (A) Photographie d'un papillon morpho. (B) Photographie d'une aile de papillon imprimée en 3D en réflexion et (C) en transmission. (D) Photographie d'ailes de papillon imprimées en 3D à partir des résines proposées dans l'article, réfléchissant la lumière violette, verte et rouge, respectivement ; extrait de [47].

Dernièrement, plusieurs essais pour obtenir des matériaux nanostructurés ont été réalisés dans le cadre de la fabrication additive par photopolymérisation. L'introduction de copolymères à blocs étant problématique pour ce procédé d'impression 3D, des résines permettant l'obtention de ces derniers lors de la réaction ont été utilisées. Ainsi, des objets complexes, super-hydrophobes (**Figure 2**)⁴⁹ et nano-poreux⁵⁰, présentant une nano-structuration, ont été obtenus en DLP.



Figure 2 : Objets super hydrophobes de forme complexe imprimés à l'aide de la résine proposée dans l'article ; extrait de [49].

L'équipe de Boyer a montré en 2021, qu'il était possible d'utiliser la polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT en impression 3D pour générer des copolymères à blocs³⁸. L'introduction d'un macro-agent RAFT (macro-amorceur de faible masse molaire) dans les formulations photopolymérisables, leur a permis de former un polymère nanostructuré (**Figure 3**). De plus, en variant la structure et la concentration de l'agent RAFT dans les résines, il leur a été possible de modifier la nanostructuration du matériau final⁵¹.

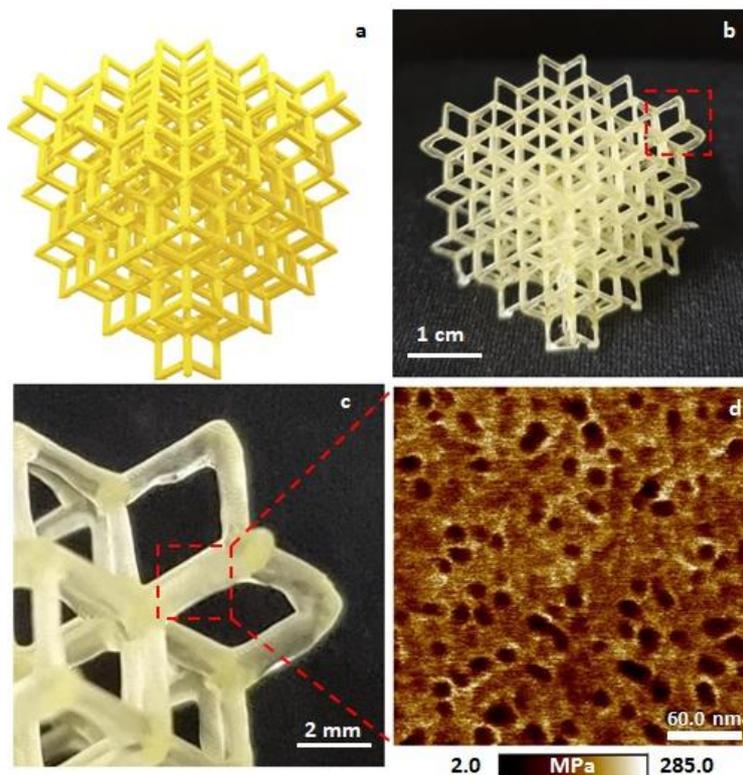


Figure 3 : Impression 3D d'une structure complexe a) modèle 3D ; b) objet imprimé en 3D ; c) zoom sur une partie de l'objet ; d) morphologie de surface de l'objet imprimé en 3D vu en AFM (Atomic Force Microscopy) ; extrait de [51].

Bien qu'il ait été possible d'utiliser les procédés RAFT et ATRP en impression 3D, aucune publication n'a montré l'utilisation de la NMP dans les procédés de fabrication additive⁵². Du fait qu'il ne soit pas nécessaire de réaliser des post-traitements sur les polymères obtenus en NMP, contrairement à l'ATRP et à la RAFT, il est intéressant de développer cette technique pour la fabrication additive de matériaux (nano)structurés.

5. Conclusion

L'impression 3D est une technique prometteuse, car elle permet la fabrication rapide d'objets complexes. Suite à son important développement, pendant les années 2010, une large gamme de procédés et de matériaux, peuvent être utilisés. Du fait de la possibilité d'obtenir des objets très complexes avec une résolution élevée, l'impression 3D par photopolymérisation présente un intérêt majeur. Néanmoins, les faibles propriétés mécaniques des objets imprimés par ces technologies, ainsi que les difficultés d'ajouter des renforts dans les résines photopolymérisables, limitent l'utilisation plus générale de ces procédés. Pour survenir à cette problématique, des copolymères à blocs peuvent être utilisés. En effet, ce type de polymères

possède les propriétés mécaniques des différentes unités les constituant, permettant d'obtenir des objets avec une certaine flexibilité tout en gardant une résistance mécanique élevée⁵³. De plus, il a été montré récemment que la formation *in situ* de copolymères à blocs en impression 3D était possible par le procédé PIMPS qui sera discuté dans la partie suivante.

L'impression 3D par LCD permettant la fabrication rapide de pièces avec des morphologies complexes a été privilégiée dans la suite de cette thèse. De plus, à cause de la faible intensité d'irradiation de cette technologie, la fabrication de modèles est plus compliquée en LCD qu'en DLP ou SLA. Par conséquent, une résine permettant l'impression d'un modèle en LCD sera aisément utilisable en SLA ou DLP.

6. Références

- (1) Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mülhaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (15), 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- (2) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- (3) Kodama, H. Automatic Method for Fabricating a Three-Dimensional Plastic Model with Photo-Hardening Polymer. *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52* (11), 1770–1773. <https://doi.org/10.1063/1.1136492>.
- (4) André, J.-C.; Méhauté, A.; Witte, O. Dispositif Pour Realiser Un Modele de Piece Industrielle. FR2567668B1.
- (5) Hull, C. W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. US-6027324-A.
- (6) Crump, S. S. Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects. US5121329.
- (7) Deckard, C. R. Apparatus for Producing Parts by Selective Sintering. US-5597589-A.
- (8) Su, A.; Al'Aref, S. J. History of 3D Printing. In *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*; Elsevier, 2018; pp 1–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8>.
- (9) Vaz, V. M.; Kumar, L. 3D Printing as a Promising Tool in Personalized Medicine. *AAPS PharmSciTech* **2021**, *22* (1), 49. <https://doi.org/10.1208/s12249-020-01905-8>.
- (10) Bozkurt, Y.; Karayel, E. 3D Printing Technology; Methods, Biomedical Applications, Future Opportunities and Trends. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *14*, 1430–1450. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.050>.
- (11) Park, S.; Shou, W.; Makatura, L.; Matusik, W.; Fu, K. (Kelvin). 3D Printing of Polymer Composites: Materials, Processes, and Applications. *Matter* **2022**, *5* (1), 43–76. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.10.018>.

- (12) Mohanavel, V.; Ashraff Ali, K. S.; Ranganathan, K.; Allen Jeffrey, J.; Ravikumar, M. M.; Rajkumar, S. The Roles and Applications of Additive Manufacturing in the Aerospace and Automobile Sector. *Mater. Today Proc.* **2021**, *47*, 405–409. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.596>.
- (13) Horvath, J. A Brief History of 3D Printing. In *Mastering 3D Printing*; Apress: Berkeley, CA, 2014; pp 3–10. https://doi.org/10.1007/978-1-4842-0025-4_1.
- (14) Karakurt, I.; Lin, L. 3D Printing Technologies: Techniques, Materials, and Post-Processing. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2020**, *28*, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.04.001>.
- (15) Wendel, B.; Rietzel, D.; Kühnlein, F.; Feulner, R.; Hülner, G.; Schmachtenberg, E. Additive Processing of Polymers: Additive Processing of Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293* (10), 799–809. <https://doi.org/10.1002/mame.200800121>.
- (16) Awad, R. H.; Habash, S. A.; Hansen, C. J. 3D Printing Methods. In *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*; Elsevier, 2018; pp 11–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00002-X>.
- (17) Nadgorny, M.; Ameli, A. Functional Polymers and Nanocomposites for 3D Printing of Smart Structures and Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (21), 17489–17507. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01786>.
- (18) Kafle, A.; Luis, E.; Silwal, R.; Pan, H. M.; Shrestha, P. L.; Bastola, A. K. 3D/4D Printing of Polymers: Fused Deposition Modelling (FDM), Selective Laser Sintering (SLS), and Stereolithography (SLA). *Polymers* **2021**, *13* (18), 3101. <https://doi.org/10.3390/polym13183101>.
- (19) Alafaghani, A.; Qattawi, A.; Alrawi, B.; Guzman, A. Experimental Optimization of Fused Deposition Modelling Processing Parameters: A Design-for-Manufacturing Approach. *Procedia Manuf.* **2017**, *10*, 791–803. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.079>.
- (20) Dev Singh, D.; Mahender, T.; Raji Reddy, A. Powder Bed Fusion Process: A Brief Review. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46*, 350–355. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.415>.
- (21) Kumar, S.; Kumar, S.; Goswami, M.; Mandal, A.; Singh, N.; Tiwari, J. K.; Ashiq, M.; Sathish, N.; Santosh, M. S. *3D Printing Technologies and Its Diverse Applications*, 1st ed.; Apple Academic Press: Boca Raton, 2021. <https://doi.org/10.1201/9781003145349-7>.

- (22) Goodridge, R.; Ziegelmeier, S. Powder Bed Fusion of Polymers. In *Laser Additive Manufacturing*; Elsevier, 2017; pp 181–204. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00007-5>.
- (23) 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 Dev. Ind. Pharm.* **2020**, *46* (6), 869–877. <https://doi.org/10.1080/03639045.2020.1764027>.
- (24) Alamán, J.; Alicante, R.; Peña, J.; Sánchez-Somolinos, C. Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials* **2016**, *9* (11), 910. <https://doi.org/10.3390/ma9110910>.
- (25) Magazine, R.; Van Bochove, B.; Borandeh, S.; Seppälä, J. 3D Inkjet-Printing of Photo-Crosslinkable Resins for Microlens Fabrication. *Addit. Manuf.* **2022**, *50*, 102534. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102534>.
- (26) Zhang, F.; Zhu, L.; Li, Z.; Wang, S.; Shi, J.; Tang, W.; Li, N.; Yang, J. The Recent Development of Vat Photopolymerization: A Review. *Addit. Manuf.* **2021**, *48*, 102423. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102423>.
- (27) Medellín, A.; Du, W.; Miao, G.; Zou, J.; Pei, Z.; Ma, C. Vat Photopolymerization 3D Printing of Nanocomposites: A Literature Review. *J. Micro Nano-Manuf.* **2019**, *7* (3), 031006. <https://doi.org/10.1115/1.4044288>.
- (28) Layani, M.; Wang, X.; Magdassi, S. Novel Materials for 3D Printing by Photopolymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (41), 1706344. <https://doi.org/10.1002/adma.201706344>.
- (29) Hahn, V.; Kiefer, P.; Frenzel, T.; Qu, J.; Blasco, E.; Barner-Kowollik, C.; Wegener, M. Rapid Assembly of Small Materials Building Blocks (Voxels) into Large Functional 3D Metamaterials. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (26), 1907795. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907795>.
- (30) Pagac, M.; Hajnys, J.; Ma, Q.-P.; Jancar, L.; Jansa, J.; Stefek, P.; Mesicek, J. A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers* **2021**, *13* (4), 598. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.

- (31) Rafiee, M.; Farahani, R. D.; Therriault, D. Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (12), 1902307. <https://doi.org/10.1002/advs.201902307>.
- (32) Medellin, A.; Du, W.; Miao, G.; Zou, J.; Pei, Z.; Ma, C. Vat Photopolymerization 3D Printing of Nanocomposites: A Literature Review. *J. Micro Nano-Manuf.* **2019**, *7* (3), 031006. <https://doi.org/10.1115/1.4044288>.
- (33) Quan, H.; Zhang, T.; Xu, H.; Luo, S.; Nie, J.; Zhu, X. Photo-Curing 3D Printing Technique and Its Challenges. *Bioact. Mater.* **2020**, *5* (1), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.003>.
- (34) Shan, Y.; Krishnakumar, A.; Qin, Z.; Mao, H. Reducing Lateral Stair-Stepping Defects in Liquid Crystal Display-Based Vat Photopolymerization by Defocusing the Image Pattern. *Addit. Manuf.* **2022**, *52*, 102653. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102653>.
- (35) Mele, M.; Campana, G. Advancing towards Sustainability in Liquid Crystal Display 3D Printing via Adaptive Slicing. *Sustain. Prod. Consum.* **2022**, *30*, 488–505. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.12.024>.
- (36) Chen, H.-W.; Lee, J.-H.; Lin, B.-Y.; Chen, S.; Wu, S.-T. Liquid Crystal Display and Organic Light-Emitting Diode Display: Present Status and Future Perspectives. *Light Sci. Appl.* **2017**, *7* (3), 17168–17168. <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.168>.
- (37) Zhu, J.; Wu, P.; Chao, Y.; Yu, J.; Zhu, W.; Liu, Z.; Xu, C. Recent Advances in 3D Printing for Catalytic Applications. *Chem. Eng. J.* **2022**, *433*, 134341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134341>.
- (38) Bobrin, V. A.; Lee, K.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nanostructure Control in 3D Printed Materials. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (4), 2107643. <https://doi.org/10.1002/adma.202107643>.
- (39) Agrawaal, H.; Thompson, J. E. Additive Manufacturing (3D Printing) for Analytical Chemistry. *Talanta Open* **2021**, *3*, 100036. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100036>.
- (40) Pradeep, P. V.; Paul, L. Review on Novel Biomaterials and Innovative 3D Printing Techniques in Biomedical Applications. *Mater. Today Proc.* **2022**, *58*, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.072>.

- (41) Liao, C.; Wuethrich, A.; Trau, M. A Material Odyssey for 3D Nano/Microstructures: Two Photon Polymerization Based Nanolithography in Bioapplications. *Appl. Mater. Today* **2020**, *19*, 100635. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100635>.
- (42) *Updates in Advanced Lithography*; Hosaka, S., Ed.; InTech, 2013. <https://doi.org/10.5772/3348>.
- (43) Lee, K.-S.; Kim, R. H.; Yang, D.-Y.; Park, S. H. Advances in 3D Nano/Microfabrication Using Two-Photon Initiated Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33* (6), 631–681. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.01.001>.
- (44) Nguyen, A. K.; Narayan, R. J. Two-Photon Polymerization for Biological Applications. *Mater. Today* **2017**, *20* (6), 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.06.004>.
- (45) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Phys. Today* **1999**, *52* (2), 32–38. <https://doi.org/10.1063/1.882522>.
- (46) Seo, M.; Hillmyer, M. A. Reticulated Nanoporous Polymers by Controlled Polymerization-Induced Microphase Separation. *Science* **2012**, *336* (6087), 1422–1425. <https://doi.org/10.1126/science.1221383>.
- (47) Boyle, B. M.; French, T. A.; Pearson, R. M.; McCarthy, B. G.; Miyake, G. M. Structural Color for Additive Manufacturing: 3D-Printed Photonic Crystals from Block Copolymers. *ACS Nano* **2017**, *11* (3), 3052–3058. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00032>.
- (48) Xie, R.; Mukherjee, S.; Levi, A. E.; Reynolds, V. G.; Wang, H.; Chabinyk, M. L.; Bates, C. M. Room Temperature 3D Printing of Super-Soft and Solvent-Free Elastomers. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (46), eabc6900. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc6900>.
- (49) Dong, Z.; Vuckovac, M.; Cui, W.; Zhou, Q.; Ras, R. H. A.; Levkin, P. A. 3D Printing of Superhydrophobic Objects with Bulk Nanostructure. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (45), 2106068. <https://doi.org/10.1002/adma.202106068>.
- (50) Dong, Z.; Cui, H.; Zhang, H.; Wang, F.; Zhan, X.; Mayer, F.; Nestler, B.; Wegener, M.; Levkin, P. A. 3D Printing of Inherently Nanoporous Polymers via Polymerization-Induced Phase Separation. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 247. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20498-1>.

- (51) Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Shi, X.; Xiu, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nano- to Macro-Scale Control of 3D Printed Materials via Polymerization Induced Microphase Separation. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 3577. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31095-9>.
- (52) Bobrin, V. A.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. The Emergence of Reversible–Deactivation Radical Polymerization in 3D Printing. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, *8* (5), 2201054. <https://doi.org/10.1002/admt.202201054>.
- (53) Feng, H.; Lu, X.; Wang, W.; Kang, N.-G.; Mays, J. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers* **2017**, *9* (12), 494. <https://doi.org/10.3390/polym9100494>.

Partie I : Etat de l'art

Chapitre 3 : Le procédé PIMPS

Sommaire

Chapitre 3 : Le procédé PIMPS (Polymerization Induced Micro-Phase Separation).....	73
1. Les copolymères	74
2. Auto-assemblage de copolymères à blocs	75
3. Propriétés mécaniques	77
4. Intérêt du procédé PIMPS	78
5. Conclusion.....	79
6. Références	81

Chapitre 3 : Le procédé PIMPS (Polymerization Induced Micro-Phase Separation)

Le procédé PIMPS a été développé à partir de 2012, en particulier par Seo et Hillmeyer¹. En introduisant un macro-agent de transfert (macro-amorceur ou homopolymère réactif) dans un système contenant un monomère, il leur a ainsi été possible de générer *in situ*, par une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée (RAFT), des copolymères à blocs et ainsi, d'obtenir un matériau nanostructuré¹. En effet, lorsque les différents blocs de ce type de polymères présentent une incompatibilité thermodynamique, (c.-à-d. une enthalpie de mélange défavorable, liée à une différence de formule chimique des monomères constituant les blocs du copolymère²), ils ont tendance à se séparer en plusieurs micro/nanodomains, constitués uniquement d'un bloc du copolymère. Pendant la polymérisation, différentes phases (lamellaires, giroïdes, sphériques, cylindriques) vont être formées dans les matériaux, suivant un procédé d'auto-assemblage des micro/nanodomains (**Schéma 1**)³. Ainsi, des matériaux polymères possédant une structuration à l'échelle microscopique, voire nanoscopique, peuvent être produits⁴. L'approche PIMPS est particulièrement intéressante, car elle permet d'avoir un excellent contrôle sur la nanostructure, et donc sur la taille et la forme des domaines générés suite à la séparation de phases⁵. En effet, en jouant sur la fraction des blocs constituant les copolymères⁶, sur la nature des monomères⁷ de départ ou sur les conditions de la polymérisation⁸, une grande variété de nanostructures peut être obtenue, comme cela sera détaillé dans la suite de ce chapitre. Par conséquent, le procédé PIMPS a trouvé des applications dans la fabrication de matériaux nanoporeux⁹, de membranes d'électrolytes¹⁰, ou de matériaux dans le domaine biomédical¹¹.

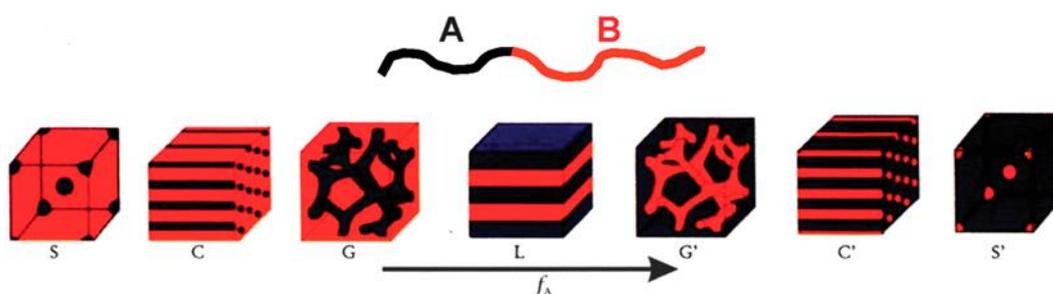


Schéma 1 : Morphologies à l'équilibre de copolymères diblocs AB en fonction de l'augmentation de la fraction volumique (f_A) d'un bloc par rapport à l'autre : avec S et S' des sphères cubiques centrées, C et C' des assemblages hexagonaux de cylindres, G et G' des gyroïdes bi continus, L et L' des structures lamellaires ; extrait de [3].

Pour avoir une bonne compréhension du procédé PIMPS, il est important de s'intéresser au fonctionnement de l'auto-assemblage des copolymères à blocs et des différents paramètres affectant la séparation de phase, tels que la cinétique de polymérisation et la structure des macro-amorceurs utilisés. Ces différents points seront présentés dans la suite de cette partie.

1. Les copolymères

Un copolymère est une macromolécule, constituée à partir d'au moins deux monomères, possédant une formule chimique différente. En fonction des méthodes de synthèse, l'arrangement des monomères le long de la chaîne va varier³. Par conséquent, plusieurs polymères peuvent être obtenus. Ainsi, les copolymères sont classés en fonction de leurs architectures et de l'enchaînement des monomères dans la chaîne polymère. Dans le cas des copolymères linéaires, les macromolécules vont être différenciées suivant la séquence des monomères le long de la chaîne polymère. L'enchaînement des unités peut être aléatoire, alterné, suivre un gradient ou séparé en deux blocs distincts. D'autres architectures macromoléculaires plus complexes, comme les copolymères brosses, étoiles ou branchés, peuvent aussi être synthétisées (**Schéma 2**). Certains copolymères, présentant une architecture complexe, tels que les copolymères à blocs, ne peuvent être synthétisés directement par polymérisation radicalaire. En effet, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur la croissance des chaînes polymères pour former ces macromolécules. Pour ce faire, les polymérisations radicalaires contrôlées, évoquées dans **le Chapitre 1 (La polymérisation radicalaire)**, sont généralement employées pour synthétiser de tels copolymères³. Comme indiqué précédemment, les copolymères à blocs sont particulièrement intéressants, car ils sont capables de s'auto-assembler et de générer des matériaux nanostructurés. De ce fait, par l'utilisation des copolymères à blocs, il est possible d'avoir un contrôle sur les propriétés nanoscopiques d'un objet.

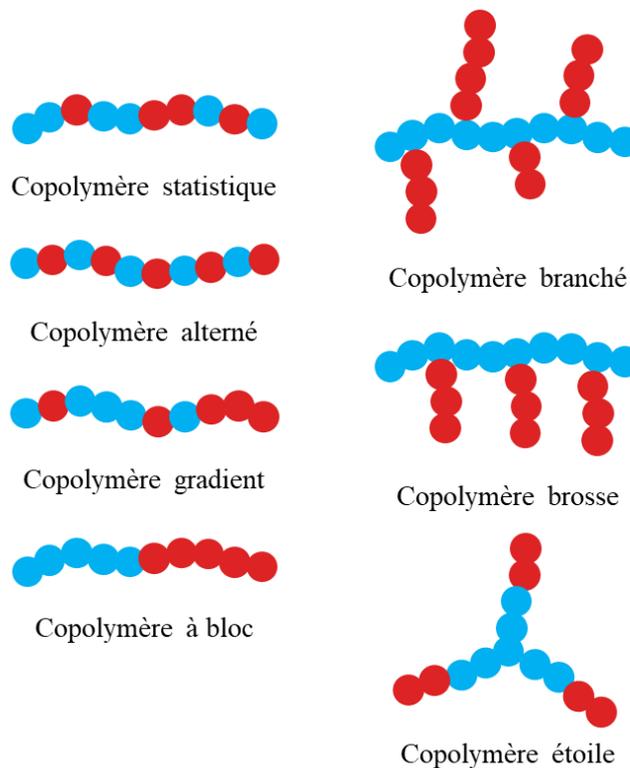


Schéma 2 : Représentations des différents types de copolymères.

2. Auto-assemblage de copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont constitués d'au moins deux monomères différents regroupés en bloc le long de la chaîne polymère. Ils peuvent être considérés comme des homopolymères reliés entre eux par une liaison covalente. Par conséquent, ils possèdent les propriétés mécaniques des différents homopolymères les constituant. Lorsque les blocs formant ces macromolécules présentent une incompatibilité thermodynamique, ils vont avoir tendance à s'auto-assembler entre domaines possédant une bonne affinité^{3,12}. De ce fait, une séparation de phases entre les différents segments du copolymère va avoir lieu dans le matériau, résultant en un polymère nanostructuré. Le principal intérêt de cet auto-assemblage est la possibilité de combiner à l'échelle nanométrique les propriétés intrinsèques des blocs d'un copolymère^{3,6}. De plus, il est possible de jouer sur différents paramètres, discutés dans la suite de cette partie, pour faire varier les propriétés mécaniques, par la modification de la morphologie de la nanostructure. Ainsi, les copolymères à blocs ont été très étudiés, résultant en une bonne compréhension du procédé d'auto-assemblage⁷. Il est donc possible de prédire la morphologie de la nanostructure et les propriétés thermodynamiques de certains copolymères

à blocs. Grâce à leur capacité d'auto-assemblage, les copolymères à blocs ont trouvé des applications dans des secteurs variés, que ce soit dans la fabrication de matériaux mésoporeux¹³, le médical¹⁴, ou la microélectronique¹⁵.

Le procédé d'auto-assemblage des copolymères à blocs est principalement expliqué par deux facteurs concurrents : une entropie de mélange faiblement favorable entre les différents blocs et une enthalpie de mélange défavorable. En effet, à cause de la différence de chimie entre les monomères d'un copolymère, ces derniers vont avoir tendance à se repousser. Par conséquent, les chaînes avec une bonne affinité vont se regrouper, entraînant la formation de phases avec des natures chimiques différentes (contribution enthalpique). Cependant, à cause de la liaison chimique entre les blocs du copolymère, la ségrégation entre ces derniers est limitée (contribution entropique). Ainsi, la séparation de phase se fait à l'échelle moléculaire, ce qui engendre la formation de nano-domaines³. L'organisation de ces structures dépend de plusieurs facteurs. Dans le cas d'un copolymère diblocs AB, la nanostructuration est affectée par trois paramètres :

- La fraction molaire des blocs A et B (f_A et f_B avec $f_A + f_B = 1$)
- Le degré total de polymérisation N ($N = N_A + N_B$ avec N_A et N_B correspondant respectivement au degré de polymérisation du bloc A et du bloc B)
- Le paramètre de Flory-Huggins χ_{AB} qui met en évidence le degré d'incompatibilité entre les blocs A et B d'un copolymère. Ce paramètre est calculé suivant l'**Equation 1**¹⁶.

$$\chi_{AB} = \left(\frac{z}{k_B T} \right) \left[\varepsilon_{AB} \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right]$$

Equation 1 : Calcul du paramètre de Flory-Huggins.

Avec z le nombre de plus proches voisins par unité de répétition dans le copolymère, k_B la constante de Boltzman, T la température, $k_B T$ est l'énergie thermique, et ε_{AB} , ε_{AA} et ε_{BB} sont respectivement les énergies d'interaction par unité de répétition de A-B, A-A et B-B. Par cette équation, il est possible de savoir s'il existe une séparation de phases entre les deux blocs constituant un copolymère. Ce paramètre étant inversement proportionnel à la température, une augmentation de cette dernière entraînera une diminution de l'incompatibilité entre les segments d'un copolymère. Comme indiqué précédemment, le degré de polymérisation des blocs A et B affecte aussi la séparation de phases. Plus N sera élevé, plus il sera thermodynamiquement favorable d'avoir une ségrégation de phases entre les domaines A et B. Par conséquent, le degré de séparation des phases est déterminé par le produit suivant : $\chi_{AB} N$ ^{6,7}.

Il est à noter que lorsque la valeur du produit $\chi_{AB}N$ est inférieure à 10,5, le copolymère à blocs apparaît comme un mélange homogène où aucune séparation de phase n'est visible. Dès que cette valeur est supérieure à 10,5 la séparation de phase commence à avoir lieu comme illustrée sur la **Figure 1**⁶.

Plusieurs études ont permis de déterminer le comportement des phases pour des copolymères diblocs. De plus, avec la théorie « Self Consistent Field », il a été possible d'établir un diagramme de phases théorique, permettant de prédire, en fonction du degré de séparation des phases $\chi_{AB}N$, et de la fraction volumique d'un bloc (f_A), la nanostructure d'un copolymère diblocs¹⁷ (**Figure 1**).

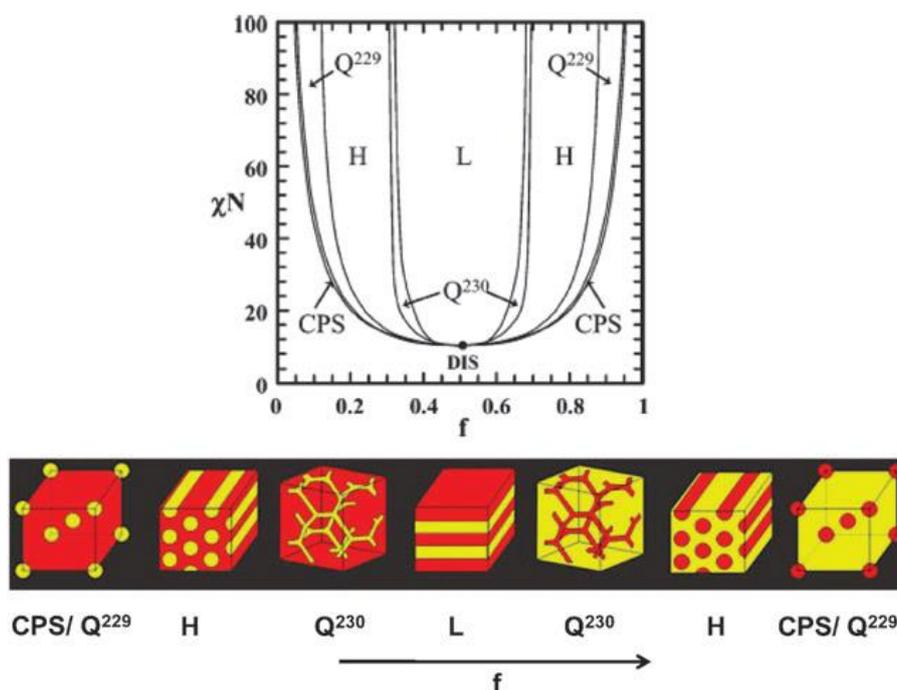


Figure 1 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère diblocs (en haut) et illustrations des morphologies résultantes (en bas) en fonction de l'augmentation de la fraction volumique (f) d'un bloc par rapport à l'autre. De gauche à droite, les structures comprennent des sphères cubiques centrées (CPS/Q²²⁹), des assemblages hexagonaux de cylindres (H), des gyroïdes bi continus (Q²³⁰) et des structures lamellaires (L). Pour les structures cubiques, les groupes d'espace de symétrie correspondants sont aussi donnés ; figure extraite de [6].

3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères sont très dépendantes de l'arrangement et de l'assemblage des macromolécules les constituant. Dans le cas des copolymères, il est donc intéressant de comprendre le lien existant entre la morphologie des phases et les propriétés mécaniques des matériaux¹⁸. Pour ce faire, plusieurs études se sont intéressées au comportement

macroscopique des matériaux en fonction du type de copolymères utilisés. Par exemple, l'équipe de *Kramer et al.* a mis en évidence les différences de résistance à la contrainte entre plusieurs matériaux constitués de copolymères à blocs linéaires¹⁹. Dans leur étude, ils ont comparé les propriétés mécaniques de matériaux contenant un homopolymère poly(vinylcyclohexane) (PCHE), à un copolymère triblocs poly(vinylcyclohexane)-polyéthylène-poly(vinylcyclohexane) (CEC avec C correspondant au bloc vinylcyclohexane et E au bloc polyéthylène), et à un copolymère pentablocs CECEC. Il est apparu que les deux copolymères (CEC et CECEC) possédaient une meilleure résistance à la fracture que l'homopolymère PCHE. De plus, le copolymère CECEC, bénéficiait d'une résistance nettement plus élevée que le triblocs. Ces deux polymères possédant la même morphologie de phase, la meilleure résistance du copolymère à cinq blocs a été attribuée à un effet plus important des blocs de poly(vinylcyclohexane), qui ont le rôle de pont entre les domaines de polyéthylène. D'après leur étude, la présence plus importante de ces blocs dans le CECEC permet de réduire la formation de fissures lorsque le copolymère est soumis à la contrainte¹⁹.

L'effet de la morphologie de la nanostructure sur les propriétés macroscopiques, a aussi été analysé dans d'autres travaux. Par exemple, l'équipe de J. D. Tong a montré, en utilisant des copolymères triblocs, poly(méthacrylate de méthyle)-poly(acrylate d'isooctyle)-poly(méthacrylate de méthyle), que le module de conservation variait en fonction de la nanostructuration²⁰. En comparant les propriétés mécaniques d'un polymère présentant une nanostructure cylindrique à celles d'un polymère avec une nanostructure lamellaire, il est apparu que pour le premier copolymère, une forte diminution du module de conservation était observée au-delà de 200°C, ce qui n'était pas le cas pour le matériau présentant une structure lamellaire²⁰. Ainsi, la nanostructure a un effet notable sur les propriétés mécaniques.

D'autres études se sont intéressées au lien existant entre la morphologie des nano-domaines dans les copolymères à blocs et les propriétés macroscopiques des matériaux obtenus, montrant ainsi l'importance de l'auto-assemblage^{21,22}.

4. Intérêt du procédé PIMPS

Jusqu'aux travaux de Seo et Hilmeyer sur le procédé PIMPS¹, la voie privilégiée pour obtenir un matériau nanostructuré, consistait à dissoudre un copolymère à blocs pré-synthétisé dans une résine réactive. Néanmoins, cette méthode pouvait être problématique dans certains

procédés, à cause de l'augmentation de la viscosité du système polymérisable induit par l'ajout du copolymère. Lors de leurs études sur cette approche, Seo et Hilmeyer ont introduit un macro-agent de transfert dans les résines polymérisables thermiquement, permettant la formation *in situ* d'un copolymère à blocs¹. Ainsi, le problème de la viscosité a pu être contourné. De plus, le procédé PIMPS est particulièrement intéressant, car il est possible de contrôler la nanostructuration en jouant sur plusieurs paramètres, tels que la taille des chaînes ou l'architecture du macro-amorceur, la fraction de composés contenus dans les résines polymérisables, ainsi que les conditions de réaction^{8,23}. De ce fait, il est possible de former des polymères possédant des nanostructures, et des propriétés mécaniques, variées. Actuellement, cette approche a été majoritairement étudiée dans le cadre de la polymérisation thermique, mais nettement moins dans le cas de la photopolymérisation²⁴. Enfin, ce n'est que très récemment, en 2021, que le procédé PIMPS a été utilisé en impression 3D (**schéma 3**)²⁵. En combinant ces deux procédés, il est donc possible d'obtenir rapidement des objets avec des morphologies complexes, tout en contrôlant la nanostructuration. Toutefois, à notre connaissance, cette approche n'a jamais exploré dans le cadre de la polymérisation radicalaire contrôlée par NMP.

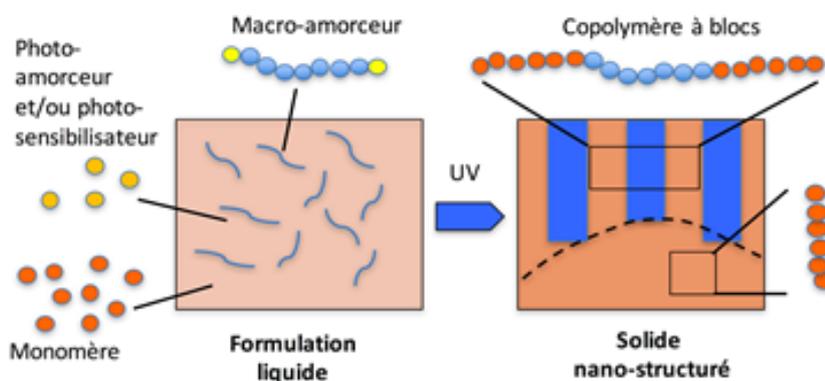


Schéma 3 : Principe de procédé PIMPS par photopolymérisation.

5. Conclusion

Les copolymères à blocs permettent d'obtenir des matériaux avec des propriétés mécaniques et des morphologies particulièrement intéressantes. Les propriétés macroscopiques de ces polymères sont liées à la nanostructure générée par l'auto-assemblage des différents segments des copolymères. En jouant sur différents paramètres, il est possible de contrôler la

morphologie des nano-domaines présents dans ces matériaux, et ainsi de modifier les propriétés du matériau final. Ce faisant, la compréhension de l'influence de la nanostructure sur les propriétés mécaniques des matériaux est particulièrement importante. A l'aide du procédé PIMPS, il a été possible de contourner le problème de viscosité, engendré par l'introduction de copolymères à blocs pré-synthétisés dans les résines polymérisables, pour obtenir des polymères nanostructurés. Cette approche a déjà été utilisée en photopolymérisation et en impression 3D en se servant de macro-amorceurs dérivés d'agents RAFT pour contrôler la polymérisation. L'objectif de cette thèse a été de déterminer si le procédé PIMPS pouvait être induit par la NMP, ou de l'obtenir avec d'autres structures de copolymères réactifs (e.g. macro-coamorceurs).

Ce travail de thèse vise donc à développer des résines photopolymérisables pour l'impression 3D. Ces nouvelles formulations doivent posséder trois caractéristiques majeures :

- 1) Une réactivité élevée, pour qu'elles puissent être utilisées en impression 3D par photopolymérisation avec des imprimantes commerciales LCD, DLP ou SLA.
- 2) Permettre la formation de (co)polymères nanostructurés suite à la photopolymérisation, pour obtenir des matériaux polymères avec de bonnes propriétés mécaniques.
- 3) Être basées sur des thermoplastiques, pour que les polymères formés soient recyclables par simple chauffe. En effet, les résines actuelles sont quasi exclusivement constituées de thermodurcissables, difficiles à recycler.

6. Références

- (1) Seo, M.; Hillmyer, M. A. Reticulated Nanoporous Polymers by Controlled Polymerization-Induced Microphase Separation. *Science* **2012**, *336* (6087), 1422–1425. <https://doi.org/10.1126/science.1221383>.
- (2) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29* (23), 7641–7644. <https://doi.org/10.1021/ma960744q>.
- (3) Feng, H.; Lu, X.; Wang, W.; Kang, N.-G.; Mays, J. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers* **2017**, *9* (12), 494. <https://doi.org/10.3390/polym9100494>.
- (4) Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. Microphase Separation in Block Copolymers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2* (2), 171–176. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(97\)80023-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(97)80023-4).
- (5) Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Shi, X.; Xiu, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nano- to Macro-Scale Control of 3D Printed Materials via Polymerization Induced Microphase Separation. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 3577. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31095-9>.
- (6) Orilall, M. C.; Wiesner, U. Block Copolymer Based Composition and Morphology Control in Nanostructured Hybrid Materials for Energy Conversion and Storage: Solar Cells, Batteries, and Fuel Cells. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (2), 520–535. <https://doi.org/10.1039/C0CS00034E>.
- (7) Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (18), 5969. <https://doi.org/10.1039/c2cs35115c>.
- (8) Shi, X.; Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Designing Nanostructured 3D Printed Materials by Controlling Macromolecular Architecture. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (35). <https://doi.org/10.1002/anie.202206272>.
- (9) Lee, J.; Seo, M. Downsizing of Block Polymer-Templated Nanopores to One Nanometer via Hyper-Cross-Linking of High χ -Low N Precursors. *ACS Nano* **2021**, *15* (5), 9154–9166. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c02690>.

- (10) Schulze, M. W.; McIntosh, L. D.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. High-Modulus, High-Conductivity Nanostructured Polymer Electrolyte Membranes via Polymerization-Induced Phase Separation. *Nano Lett.* **2014**, *14* (1), 122–126. <https://doi.org/10.1021/nl4034818>.
- (11) Xie, Y.; Hillmyer, M. A. Nanostructured Polymer Monoliths for Biomedical Delivery Applications. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3* (5), 3236–3247. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00228>.
- (12) Hamley, I. W. Block Copolymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2002; p pst030. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst030>.
- (13) Wei, J.; Sun, Z.; Luo, W.; Li, Y.; Elzatahry, A. A.; Al-Enizi, A. M.; Deng, Y.; Zhao, D. New Insight into the Synthesis of Large-Pore Ordered Mesoporous Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (5), 1706–1713. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11411>.
- (14) Rösler, A.; Vandermeulen, G. W. M.; Klok, H.-A. Advanced Drug Delivery Devices via Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.026>.
- (15) Keen, I.; Yu, A.; Cheng, H.-H.; Jack, K. S.; Nicholson, T. M.; Whittaker, A. K.; Blakey, I. Control of the Orientation of Symmetric Poly(Styrene)-*Block*-Poly(D, L-Lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition. *Langmuir* **2012**, *28* (45), 15876–15888. <https://doi.org/10.1021/la304141m>.
- (16) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Phys. Today* **1999**, *52* (2), 32–38. <https://doi.org/10.1063/1.882522>.
- (17) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional Nanomaterials Based on Block Copolymer Self-Assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (11), 1325–1349. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.06.002>.
- (18) Ruzette, A.-V.; Leibler, L. Block Copolymers in Tomorrow's Plastics. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (1), 19–31. <https://doi.org/10.1038/nmat1295>.
- (19) Ryu, C. Y.; Ruokolainen, J.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hahn, S. F. Chain Architecture Effects on Deformation and Fracture of Block Copolymers with Unentangled Matrices. *Macromolecules* **2002**, *35* (6), 2157–2166. <https://doi.org/10.1021/ma011576r>.

- (20) Tong, J. D.; Leclère, Ph.; Rasmont, A.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R.; Jérôme, R. Morphology and Rheology of Poly(Methyl Methacrylate)-Block-Poly(Isooctyl Acrylate)-Block-Poly(Methyl Methacrylate) Triblock Copolymers, and Potential as Thermoplastic Elastomers. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (12), 1250–1258. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20000801\)201:12<1250::AID-MACP1250>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20000801)201:12<1250::AID-MACP1250>3.0.CO;2-P).
- (21) Wang, D.; Nakajima, K.; Fujinami, S.; Shibasaki, Y.; Wang, J.-Q.; Nishi, T. Characterization of Morphology and Mechanical Properties of Block Copolymers Using Atomic Force Microscopy: Effects of Processing Conditions. *Polymer* **2012**, *53* (9), 1960–1965. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.02.046>.
- (22) Kishi, H.; Kunimitsu, Y.; Nakashima, Y.; Imade, J.; Oshita, S.; Morishita, Y.; Asada, M. Relationship between the Mechanical Properties of Epoxy/PMMA-b-PnBA-b-PMMA Block Copolymer Blends and Their Three-Dimensional Nanostructures. *Express Polym. Lett.* **2017**, *11* (10), 765–777. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.74>.
- (23) Bobrin, V. A.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. The Emergence of Reversible–Deactivation Radical Polymerization in 3D Printing. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, *8* (5), 2201054. <https://doi.org/10.1002/admt.202201054>.
- (24) Oh, J.; Seo, M. Photoinitiated Polymerization-Induced Microphase Separation for the Preparation of Nanoporous Polymer Films. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (11), 1244–1248. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00734>.
- (25) Bobrin, V. A.; Lee, K.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nanostructure Control in 3D Printed Materials. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (4), 2107643. <https://doi.org/10.1002/adma.202107643>.

*Partie II : Synthèses de
nouveaux photoamorceurs
dérivés d'oxyde de
diphénylphosphine*

Sommaire

Synthèses de nouveaux photoamorceurs dérivés d'oxydes de diphénylphosphine	87
1. Résumé	87
2. Références	90
3. Abstract.....	92
4. Introduction	93
5. Results and discussion.....	96
5.1. Molecular design	96
5.2. Syntheses of Photoinitiators (ADPO-1, CPO-2, CPO-3, FPO-1)	97
5.3. Absorption properties of the synthesised photoinitiators	98
5.4. Photoinitiation efficiency of the new photoinitiators in photopolymerisation....	100
5.5. Storage stability of the synthesised photoinitiators.....	102
5.6. 3D printing using the synthesised photoinitiators	103
5.7. Cytocompatibility of the synthesised photoinitiators	104
6. Conclusion.....	106
7. Materials and Methods	107
7.1. Photoinitiators syntheses	107
7.2. Other chemicals	111
7.3. UV-Vis Spectroscopy.....	111
7.4. RT-FTIR Spectroscopy	111
7.5. In vitro cytotoxicity of the ADPO-1.....	111
7.6. 3D Printings experiments	112
8. Perspectives de l'article	113
9. References	115

Synthèses de nouveaux photoamorceurs dérivés d'oxydes de diphénylphosphine

1. Résumé

En photopolymérisation radicalaire, un des composants primordial d'une résine est le photoamorceur. Lorsque celui-ci est soumis à une irradiation adéquate, il va générer des espèces radicalaires réactives capables d'amorcer la réaction de polymérisation. Dans le cas d'un photoamorceur de Type I, cette production d'espèces réactives résulte de la rupture homolytique d'une liaison bien spécifique du photoamorceur. Pour que la rupture homolytique d'une liaison ait lieu, il est nécessaire de fournir une énergie suffisante au photoamorceur pour qu'il passe dans un état excité, état dans lequel la rupture homolytique de la liaison est possible. Par conséquent, pour qu'un photoamorceur soit efficace, il doit présenter une bonne absorption de la lumière à la longueur d'onde d'irradiation¹⁻⁵.

Lors du développement de la photopolymérisation, les photoamorceurs commerciaux de Type I, tels que le BAPO (oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine) ou le TPO (oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine) étaient couramment utilisés. En effet, ces derniers permettent de générer rapidement des radicaux phosphonyles et aryles hautement réactifs¹. De plus, ces photoamorceurs présentent une bonne absorbance dans la gamme spectrale des UV qui a été historiquement utilisée pour amorcer la photopolymérisation. Cependant, ces photoamorceurs commerciaux n'absorbent que très faiblement dans le visible ou à 405nm⁶. Ces longueurs d'onde sont de plus en plus courantes actuellement pour amorcer la photopolymérisation. De même, dans le cas des imprimantes 3D par photopolymérisation grand public, où la longueur d'onde privilégiée pour irradier les résines est de 405nm⁷. Par conséquent, un des enjeux majeurs actuels est de développer de nouveaux photoamorceurs faciles d'accès, capables d'amorcer efficacement des réactions de photopolymérisation sous irradiation de lumière visible.

Un second point important dans le développement de nouveaux photoamorceurs est l'étude de leur cytotoxicité. La photopolymérisation étant de plus en plus répandue, les photoamorceurs se retrouvent dans une grande variété d'applications et donc de matériaux, tels que les emballages plastiques, les revêtements, les peintures, ou dans les composites dentaires.

De ce fait, l'humain peut être régulièrement en contact avec ces molécules photosensibles⁸. De plus, une étude récente a montré que certains photoamorceurs commerciaux comme le BAPO ou le TPO présentaient une toxicité élevée⁸. Il est donc crucial de développer de nouveaux photoamorceurs sans risque pour l'être humain et donc avec une bonne cytocompatibilité.

La première partie de cette thèse a donc consisté à développer des nouveaux photoamorceurs applicables en impression 3D. Parmi la vaste gamme de molécules photosensibles disponibles, une des familles de photoamorceurs particulièrement intéressantes sont les oxydes de diphénylphosphines. En effet, ces composés absorbent la lumière pour des longueurs d'onde comprises entre 350nm et 410nm^{1,9}. De plus, les radicaux générés par ces composés présentent une réactivité élevée, faisant de ces molécules des composés de choix pour obtenir des cinétiques de photopolymérisation rapides, les rendant intéressantes en impression 3D. Ainsi, la modification des substituants portés par les oxydes de phosphines pour obtenir des composés avec une meilleure absorbance à 405nm et dans le visible est particulièrement attractive. Plusieurs modifications des oxydes de diphénylphosphines ont déjà été proposées afin d'améliorer leurs propriétés d'absorption dans le visible. En particulier, notre groupe a déjà étudié diverses acyldiphénylphosphines tels que les ADPO (issus d'aldéhydes aromatiques)¹⁰ ou les CPO (issus de carbazoles)¹¹, qui se sont avérés particulièrement efficaces en photopolymérisation sous une LED à 395nm. Il s'agit à présent de modifier les substituants portés par l'atome de phosphore^{12,13}, ou encore par le groupe acyle¹⁴. Ainsi, la synthèse de plusieurs dérivés d'oxyde d'acyldiphénylphosphine a été étudiée pour étoffer la bibliothèque de composés pouvant amorcer la photopolymérisation sous l'irradiation de longueur d'onde du visible, avec comme objectif final de les appliquer à l'impression 3D.

L'autre intérêt majeur de ces photoamorceurs dans ce travail de thèse est la possibilité d'obtenir des cinétiques de photopolymérisation variées. En effet, dans le cadre de l'utilisation du procédé PIMPS, la nanostructuration du polymère est particulièrement affectée par la cinétique de polymérisation¹⁵. De ce fait, il est intéressant d'obtenir plusieurs photoamorceurs permettant de modifier la cinétique de réaction et donc de varier la nanostructuration du polymère.

Pour obtenir des nouveaux photoamorceurs, les propriétés physico-chimiques (énergie de l'état triplet, énergie de dissociation de la liaison C-P, enthalpie de la réaction de clivage, propriétés d'absorbance) de plusieurs dérivées d'oxydes de phosphines ont été calculées par modélisation moléculaire avant de réaliser les synthèses. Les composés les plus prometteurs ont ensuite été sélectionnés pour être synthétisés. L'objectif a été d'obtenir des molécules

photosensibles faciles d'accès, présentant une bonne absorbance à 405nm et donnant une cinétique d'amorçage élevée en photopolymérisation sous l'irradiation de cette longueur d'onde. Après modélisation moléculaire, seuls quatre composés ont été retenus.

Pour synthétiser ces composés, deux méthodes ont été proposées. Une première synthèse en deux étapes a d'abord été étudiée. Celle-ci consiste en une addition nucléophile d'un oxyde de phosphine sur un aldéhyde aromatique, pendant la première étape, puis, à l'oxydation de l'alcool obtenu avec du dioxyde de manganèse (MnO₂) lors de la seconde étape. Cette synthèse avait déjà été étudiée auparavant dans notre groupe, et avait permis d'obtenir plusieurs composés présentant des réactivités élevées en photopolymérisation sous l'irradiation d'une LED à 395nm^{10,14}. Toutefois, l'oxydation avec le MnO₂ n'a pas permis d'obtenir tous les composés. Ainsi, une nouvelle méthode d'oxydation a été envisagée : l'oxydation de Dess Martin¹⁶. Celle-ci a permis la synthèse efficace de tous les composés. Par la suite, les spectres d'absorption des différents composés ont été déterminés pour vérifier que les photoamorceurs avaient une bonne absorption à 405nm. Parmi les composés synthétisés, deux d'entre eux montraient une meilleure absorbance à 405nm que le BAPO. Ensuite, des photopolymérisations de résines contenant les différents photoamorceurs ont été suivies par RT-FTIR. Lors de ces expériences, deux photoamorceurs ont donné des cinétiques de réactions plus favorables que le BAPO. De ce fait, ces deux photoamorceurs ont été utilisés en impression 3D. Lors des différents essais, un des composés synthétisés a permis d'obtenir des objets imprimés en 3D avec une excellente résolution. Pour compléter cette étude, la cytotoxicité d'un composé a été évaluée et s'est avérée plus faible que celle du TPO. L'étude menée a résulté en la publication d'un article dans : **Journal of Applied Polymer Science** ; sous le titre : **Towards safe phosphine oxides photoinitiators with good cytocompatibility for 3D printing.**

2. Références

- (1) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- (2) Munmaya Mishra, Y. Y.; Yusuf Yagci, T. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*; Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2009; Vol. 2.
- (3) Ley, C.; Carré, C.; Ibrahim, A.; Allonas, X. Application of High Performance Photoinitiating Systems for Holographic Grating Recording. In *Holographic Materials and Optical Systems*; Naydenova, I., Nazarova, D., Babeva, T., Eds.; InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/66073>.
- (4) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- (5) Dietlin, C.; Schweizer, S.; Xiao, P.; Zhang, J.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization upon LEDs: New Photoinitiating Systems and Strategies. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (21), 3895–3912. <https://doi.org/10.1039/C5PY00258C>.
- (6) Bao, Y. Recent Trends in Advanced Photoinitiators for Vat Photopolymerization 3D Printing. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43* (14), 2200202. <https://doi.org/10.1002/marc.202200202>.
- (7) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- (8) Zeng, B.; Cai, Z.; Lalevée, J.; Yang, Q.; Lai, H.; Xiao, P.; Liu, J.; Xing, F. Cytotoxic and Cytocompatible Comparison among Seven Photoinitiators-Triggered Polymers in Different Tissue Cells. *Toxicol. In Vitro* **2021**, *72*, 105103. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2021.105103>.
- (9) Sumiyoshi, T.; Schnabel, W. On the Reactivity of Phosphonyl Radicals towards Olefinic Compounds. *Makromol. Chem.* **1985**, *186* (9), 1811–1823. <https://doi.org/10.1002/macp.1985.021860910>.

- (10) Dietlin, C.; Trinh, T. T.; Schweizer, S.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Noiro, P.-A.; Lalevée, J. Rational Design of Acyldiphenylphosphine Oxides as Photoinitiators of Radical Polymerization. *Macromolecules* **2019**, *52* (20), 7886–7893. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01724>.
- (11) Dietlin, C.; Trinh, T. T.; Schweizer, S.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Noiro, P.-A.; Lalevée, J. New Phosphine Oxides as High Performance Near-UV Type I Photoinitiators of Radical Polymerization. *Molecules* **2020**, *25* (7), 1671. <https://doi.org/10.3390/molecules25071671>.
- (12) Wang, J.; Stanic, S.; Altun, A. A.; Schwentenwein, M.; Dietliker, K.; Jin, L.; Stampfl, J.; Baudis, S.; Liska, R.; Grützmacher, H. A Highly Efficient Waterborne Photoinitiator for Visible-Light-Induced Three-Dimensional Printing of Hydrogels. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (8), 920–923. <https://doi.org/10.1039/C7CC09313F>.
- (13) Eibel, A.; Schmallegger, M.; Zalibera, M.; Huber, A.; Bürkl, Y.; Grützmacher, H.; Gescheidt, G. Extending the Scope of Bis(Acyl)Phosphane Oxides: Additional Derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (18), 2469–2478. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700140>.
- (14) Dietlin, C.; Trinh, T. T.; Schweizer, S.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Noiro, P.-A.; Lalevée, J. New Phosphine Oxides as High Performance Near-UV Type I Photoinitiators of Radical Polymerization. *Molecules* **2020**, *25* (7), 1671. <https://doi.org/10.3390/molecules25071671>.
- (15) Shi, X.; Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Designing Nanostructured 3D Printed Materials by Controlling Macromolecular Architecture. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (35). <https://doi.org/10.1002/anie.202206272>.
- (16) Zhang, B.; He, J.; Li, Y.; Song, T.; Fang, Y.; Li, C. Cobalt-Catalyzed Markovnikov-Selective Radical Hydroacylation of Unactivated Alkenes with Acylphosphonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (13), 4955–4961. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02629>.

3. Abstract

3D printing is the technology of choice for the rapid production of objects with complex morphologies and controlled physical and chemical properties. 3D printing by photopolymerization is of great interest because of its ability to access very small scales and its high resolution. In the case of recent 3D printers, the preferred wavelength for light irradiation is 405 nm since it is a safe and energy-economical irradiation. For 3D printing to be effective, it is therefore necessary to develop easily accessible, stable and highly efficient photoinitiating systems at the 405 nm wavelength. Beside, with the increasing use of photoinitiators, it is essential to develop structures with low cytotoxicity. Hence, the development of new photoinitiators is currently of major interest. To this end, the photochemical properties (triplet energy, bond dissociation energy, cleavage reaction enthalpy, and absorption properties) of several molecules have been calculated by molecular modelling and the most promising compounds have been synthesized. In this paper, four phosphine oxides photoinitiators (ADPO-1, CPO-2, CPO-3 and FPO-1) are synthesized and characterized. Subsequently, their absorption properties are measured and their efficiencies in photopolymerisation under LED irradiation at 405 nm are evaluated. It is important to note that these structures have never been reported in 3D printing. Markedly, among the obtained photoinitiators, two of them show better efficiency than the commercially available and widely used phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (BAPO) in photopolymerization (i.e., $(R_p/[M_0]) \times 100$ values are 6.94 s^{-1} , 12.95 s^{-1} , and 4.93 s^{-1} for CPO-2, ADPO-1, and BAPO; with $[M_0]$ the initial acrylate function concentration). Furthermore, one of the synthesized photoinitiators is successfully used in 3D printing of thermoplastics for potential recycling ability. Finally, one of the obtained structures shows a lower cytotoxicity than the benchmark structure diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO).

4. Introduction

In recent years, 3D printing, also known as additive manufacturing, has experienced significant development¹. This technology, combined with computer-assisted design (CAD), allows the rapid production of objects with complex morphologies² and controlled physical/chemical properties³. Therefore, flexible materials⁴, shape memory⁵, or controlled porosity⁶ materials are easily accessible. There are multiple methods of 3D printing such as fused deposition modelling, powder bed fusion, and vat photopolymerisation⁷. The last method has better accuracy than other technologies and often gives access to smaller scales^{5,8}. In 3D printing by vat photopolymerisation, three types of technologies are commonly used, i.e., stereolithography (SLA) where a laser irradiates the resin dot by dot, digital light processing (DLP) where the irradiation of the resin is done layer by layer with a projector, and liquid crystal display (LCD) where a screen is used to polymerised the resin layer by layer^{9,10}. Although the SLA method is more accurate than DLP and LCD, the latter ones are becoming increasingly popular as they allows significantly shorter printing time at lower cost⁹⁻¹¹.

During photopolymerisation, a liquid system, consisting of a monomer/oligomer and a photoinitiator, is irradiated to form a solid polymer¹². Thus, in photopolymerisation two factors are particularly important: the irradiation wavelength and the photoinitiator efficiency. During the development of light curing and 3D printing, the wavelengths chosen to initiate the polymerisation were in the UV range^{13,14}. However, these wavelengths have several disadvantages such as poor light penetration into the resins¹⁵, slower 3D printing rate, and high toxicity to the skin and DNA¹⁶, caused by the high energy photons emitted at these wavelengths. In order to have a safer and more efficient irradiation, the near UV (405nm) and the visible light are increasingly privileged to initiate the photopolymerisation¹⁷, which allow the use of this polymerization method in various medical fields such as hydrogel, adhesive, and dentistry^{13,18-20}.

Besides, in the general field of photopolymerisation another key factor in light curing is the selection of a suitable photoinitiator. When subjected to adequate irradiation, it generates active species which initiate polymerisation¹². For the photopolymerisation to be effective, it is crucial that the initiating system has good absorbance at the irradiation wavelength. Currently, with the increasing use of near UV and visible light to initiate photopolymerisation, the search

for photoinitiators that allow polymerisation at these longer wavelengths, has seen a significant increase in interest²¹.

One of the most studied families of photoinitiators is the phosphine oxides. In particular, acyldiphenylphosphine oxides generally have a good absorbance between 350 and 400nm ($\epsilon > 500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) and allow the generation of highly reactive phosphinoyl and acyl radicals²², which makes them particularly interesting compounds in the context of photopolymerisation. Furthermore, as the absorbance band of acyldiphenylphosphine oxides is relatively broad and extends to 400nm¹², it is promising to further improve their absorption properties in the visible range by considering new derivatives. For this purpose, several modifications of phosphine oxides have already been proposed whether by changing the nature of the acyl group^{23,24}, (e.g., CPO-1 has found interesting reactivity in photopolymerisation, see Scheme 1)²⁵ or the nature of the substituents on the phosphorus^{26,27}. The corresponding phosphine oxides were successfully used for photopolymerisation under LEDs²³⁻²⁶.

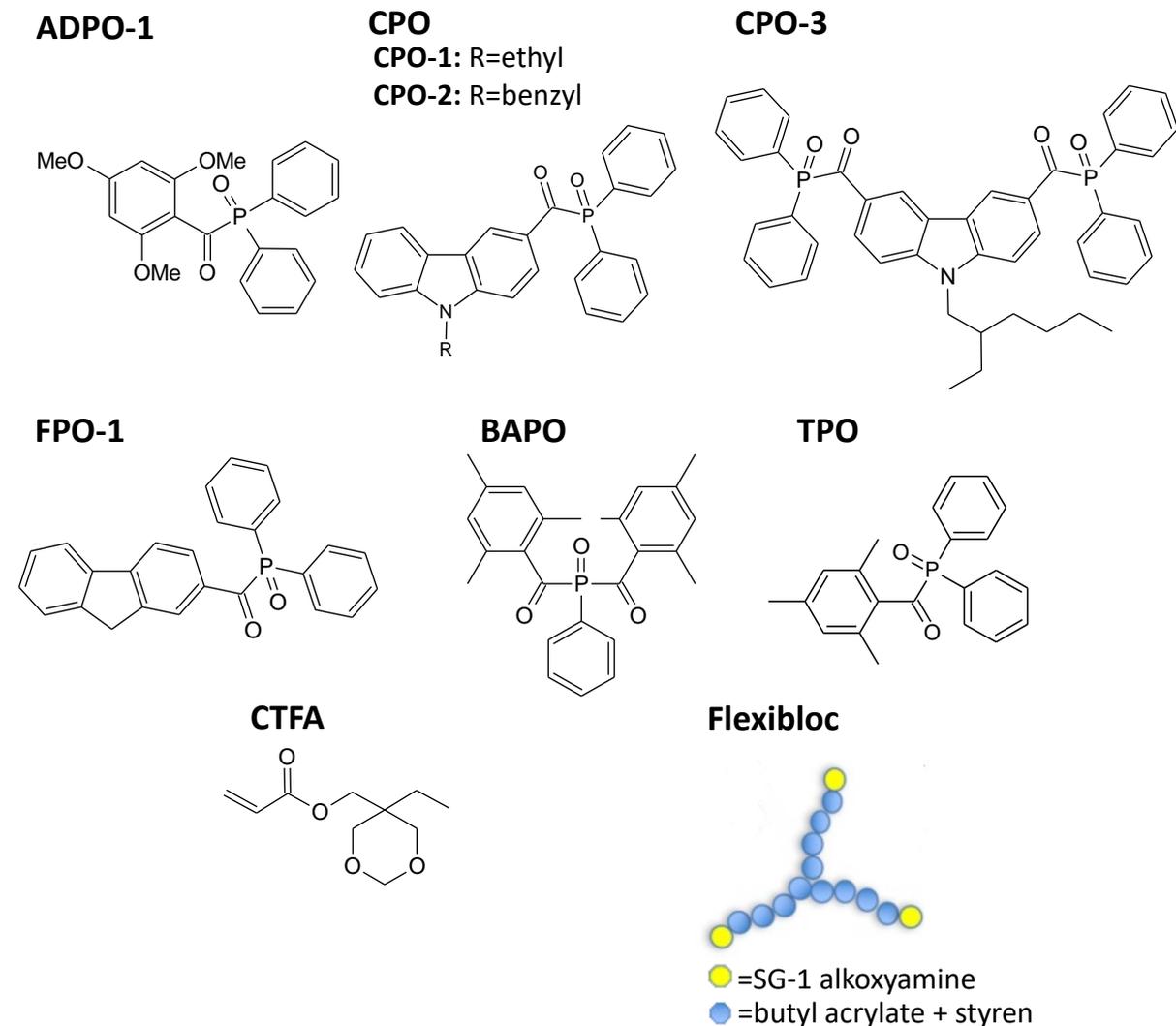
Another advantage of changing the nature of the phosphine oxides is to limit their migration to the surface of the materials after polymerisation. Indeed, this type of leaching is problematic when using photopolymerisable resins in food packaging materials or those in direct contact with the human body²⁸. In addition, commercial photoinitiators, such as BAPO or TPO, have shown relatively high toxicity²⁹. As a consequence, the migration of unreacted photoinitiators can lead to problems of contamination or toxicity. The search for photoinitiators with a lower hazard level is therefore essential. Currently, two methods are being studied to limit the migration of photoinitiators³⁰. Either by adding polymerisable functions to the photoinitiators, so that they participate in the photopolymerisation and are trapped in the materials^{30,31}, or by adding massive groups to the photoinitiators to limit their diffusion in the polymers (e.g. macromolecular photoinitiators)³². Thus, the modification of phosphine oxides has these two interests. It is therefore crucial to study the effects of structural variations on the final properties of photoinitiators.

In this work, based on molecular design through molecular orbitals calculation, we propose to focus our attention on novel acyldiphenylphosphine oxides bearing various (hetero)aroyl groups. Initially, the physical properties (triplet energy, bond dissociation energy, cleavage reaction enthalpy, and absorption properties) of numerous acyldiphenylphosphine oxides were calculated by molecular modelling. Then, the four most promising compounds were prepared, their absorption properties were measured. Moreover, their efficiencies for

photopolymerisations, in a blend of cyclic trimethylolpropane formal acrylate (CTFA)/Flexibloc under the LED irradiation at 405 nm were evaluated. Herein, the Flexibloc was added to control the viscosity of the resin. In this context, diphenylphosphine oxides bearing 2,4,6-trimethoxyphenyl (ADPO-1), carbazole (CPO-2 and CPO-3), and fluorene (FPO-1) aryl groups were studied. To the best of our knowledge, these photoinitiators have never been reported for 3D printing. Markedly, CPO-3 and FPO-1 have never been synthesized before. Furthermore, the cytotoxicity of one of the synthesized compounds, ADPO-1 with high storage stability, was tested which showed significantly lower cytotoxicity than one of the benchmark photoinitiator TPO (scheme 1).

Almost all the photosensitive resins developed for VAT photopolymerisation 3D printing techniques (SLA, DLP...) lead to thermosetting materials (for example using multifunctional (meth)acrylate monomers). The use of monofunctional monomers is much scarce, but can lead to thermoplastic polymers that have the advantage of being easier to recycle (by melting). However, monofunctional monomers usually have low viscosities that need to be adapted for good printability. In this work, flexiblocs were used for this purpose, even though they have been reported as potential initiators of nitroxide-controlled radical polymerisation by the thermal route. In our case, this latter property of flexiblocs was not used and photopolymerisation is not expected to be controlled.

5. Results and discussion



Scheme 1 : Structure of the compounds involved in this study.

5.1. Molecular design

Initially, the properties of various acyldiphénylphosphine oxides were calculated by molecular modelling. Several criteria must be fulfilled before the corresponding acyldiphénylphosphine oxides were synthesized. Firstly, the acyldiphénylphosphine oxide should present an absorption maximum in the UV or near UV. Secondly, the cleavage reaction of the C-P bond must be favourable and therefore have a negative bond cleavage enthalpy (ΔH ; $\Delta H = BDE - E_T$; with : BDE the bond dissociation energy and E_T the energy of the triplet state) or close to 0 Kcal.mol⁻¹. It should be noted that, with the level of theory used, B3LYP/6-

31G*, an uncertainty exists. Therefore, for structures giving slightly positive ΔH values it is possible that the cleavage reaction remains favourable. The last parameter that has been evaluated is the spin density around the formed radicals (P[•] and C[•]). Indeed, the more the spin density is delocalized, the more the radicals are stable and therefore, they are less reactive. Finally, by considering these properties, all four acyldiphenylphosphine oxides seem promising and were selected for further study (**Table 1**): ADPO-1, CPO-2, CPO-3 and FPO-1 (**Scheme 1**). It is noteworthy that only ADPO-1, CPO-1, and CPO-2 have already been reported by our group^{23,25} but their use has been limited to photopolymerisations under LED irradiation at 395 nm and they were never applied for 3D printing. Compounds CPO-3 and FPO-1 were prepared for the first time therein and used successfully in photopolymerisation.

Table 1 : Predicted properties: light absorption maximum (λ_{max}), triplet state energy (E_T), bond dissociation energy (BDE) for the C-P Bond, enthalpy for the cleavage process from T_1 (ΔH).

<i>Molecules</i>	<i>λ_{max} (nm)</i>	<i>E_T (kcal.mol⁻¹)</i>	<i>BDE (kcal.mol⁻¹)</i>	<i>ΔH (kcal.mol⁻¹)</i>
ADPO-1	373	60	58	-2
CPO-2	385	61	62	1
CPO-3	390	60	61	1
FPO-1	402	57	62	4

5.2. Syntheses of Photoinitiators (ADPO-1, CPO-2, CPO-3, FPO-1)

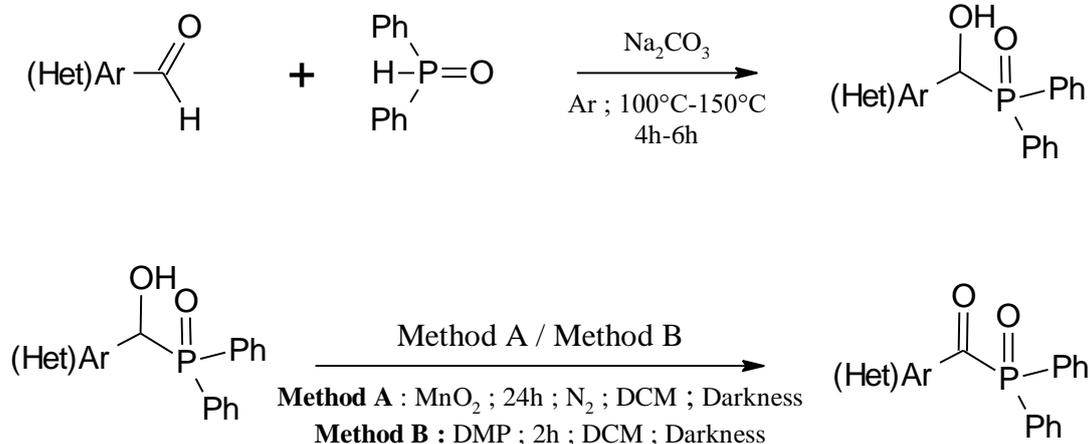
Photoinitiators CPO-2 and ADPO-1 were initially prepared following a fast and efficient two steps procedure already described by our group^{23,25}: 1) nucleophilic addition of a phosphine oxide to an aromatic aldehyde in the presence of Na₂CO₃ without solvent to afford a secondary alcohol that required no further purification and could directly be reacted further; 2) oxidation of the secondary alcohol to the corresponding ketone in the presence of MnO₂ (**Scheme 2**). This procedure afforded compounds CPO-2 and ADPO-1 in good two steps isolated yields of 81% and 93% respectively.

However, during the preparation of compound CPO-3, the expected diol was not obtained under the classical conditions described above. Indeed, the addition of two equivalents of diphenylphosphine oxides on the 9-(2-ethylhexyl)carbazole-3,6-dicarboxaldehyde (1 equivalent per aldehyde function), afforded a complex crude reaction mixture. Therefore, the reaction conditions have been reoptimized. It turned out that the addition of 5 equivalents of diphenylphosphine oxide gave the desired diol with a 70% yield.

*Partie II : Synthèses de nouveaux photoamorceurs
Dérivés d'oxydes de diphénylphosphine*

Thereafter, during the preparation of the compounds CPO-3 and FPO-1 difficulties were encountered: the nucleophilic addition afforded the desired alcohols in yields of 70% for CPO-3 and 91% for FPO-1. But, the oxidation of the secondary alcohols in the presence of MnO₂ did not give the expected photoinitiators. Indeed, at the end of the reaction, only the alcohols were recovered unchanged. It was therefore necessary to reoptimize the conditions and develop a new oxidation method for both alcohols. For this purpose, MnO₂ was replaced by the Dess Martin periodinane (DMP)³³. Gratifyingly, the photoinitiators CPO-3 and FPO-1 were successfully obtained with overall yields of 63% and 78% respectively (**Scheme 2**). It should be noted that, the oxidation with DMP was also evaluated for the preparation of CPO-2 and it proved to be more effective than the one with MnO₂: CPO-2 was obtained with a better 93% isolated yield (81% using MnO₂ as the oxidizing agent) (**Scheme 2**).

Scheme 2 : general route to acyldiphenylphosphines photoinitiators, yields and methods used are given in the table.



<i>Photoinitiators</i>	<i>Method (A or B)</i>	<i>Isolated Yield (2 steps)</i>
<i>ADPO-1</i>	<i>A</i>	<i>93%</i>
<i>CPO-2</i>	<i>A</i>	<i>81%</i>
	<i>B</i>	<i>91%</i>
<i>CPO-3</i>	<i>B</i>	<i>63%</i>
<i>FPO-1</i>	<i>B</i>	<i>78%</i>

5.3. Absorption properties of the synthesised photoinitiators

Subsequently, the four new photoinitiators were characterised by UV-visible spectroscopy. A crucial aspect in the development of new light-sensitive molecules for

photopolymerisation is their ability to absorb light at the irradiation wavelength. The UV-visible absorbance spectra of the synthesised structures were determined between 325nm and 600nm in acetonitrile and compared to the absorbance spectrum of the BAPO (**Figure 1**). It was observed that CPO-2 and CPO-3 showed relatively similar absorbance spectra, and they had a better absorption than all other photoinitiators including the commercially available BAPO. Looking specifically at the absorbance at 405nm, CPO-2 ($\epsilon_{405\text{nm}} = 1330 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) and CPO-3 ($\epsilon_{405\text{nm}} = 1430 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) had an absorbance at least twice as high as that of the BAPO ($\epsilon_{405\text{nm}} = 500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). However, the absorptions of ADPO-1 and FPO-1 were lower than that of BAPO at 405nm ($\epsilon_{405\text{nm}} = 50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ and $\epsilon_{405\text{nm}} = 290 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ for ADPO-1 and FPO-1, respectively) (**Table 2**).

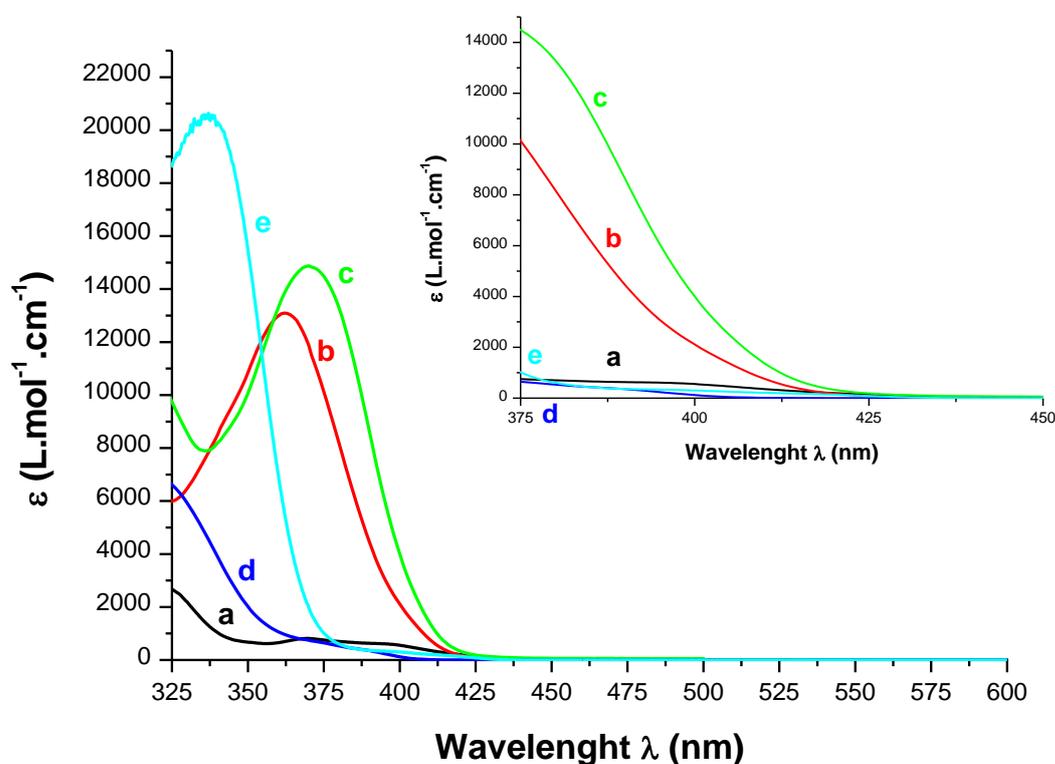


Figure 1 : UV-Visible spectra in acetonitrile of the. a) BAPO, b) CPO-2, c) CPO-3, d) ADPO-1, e) FPO-1.

Table 2 : Extinction coefficients (ϵ) of the different photoinitiators at 405nm.

Molécules	ADPO-1	CPO-2	CPO-3	FPO-1	BAPO
$\epsilon_{405\text{nm}}$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	50	1330	1430	290	500

5.4. Photoinitiation efficiency of the new photoinitiators in photopolymerisation

Once their absorbances were determined, the reactivity of the different compounds was evaluated. To this end, photopolymerisations of resins containing the different photoinitiators, the Flexibloc, which was added to control the viscosity of the resin, and an acrylic monomer, cyclic trimethylolpropane formal acrylate (CTFA), were monitored using RT-FTIR. To initiate the polymerisation, a 405nm LED with a power of 170 mW/cm² was used. All the photopolymerisations were done for 2 mm thick samples under air. BAPO, being commercially available, served as a reference in order to determine the effectiveness of photoinitiators in photopolymerisation and 3D printing.

5.4.1. With 0.1 wt% of photoinitiators in the resins

At first, polymerisations for resin containing 0.1 wt% photoinitiator were carried out. Under these conditions, it appeared that the resin containing BAPO gave a better kinetic and final conversion (90%) than the other photoinitiators (**Figure 2**). CPO- and CPO-3 demonstrated similar reactivity (final conversion = 32%) and lower initiation rates than the ADPO-1. For this compound, there appeared to be an induction time before the polymerisation began. This was linked to the inhibition by the oxygen present in the resin, which must be consumed before the polymerisation reaction began. However, ADPO-1 achieved much higher final conversions than the other synthesised products (85%). Finally, FPO-1 led to very slow polymerisation kinetics and can only achieve low conversion (18%).

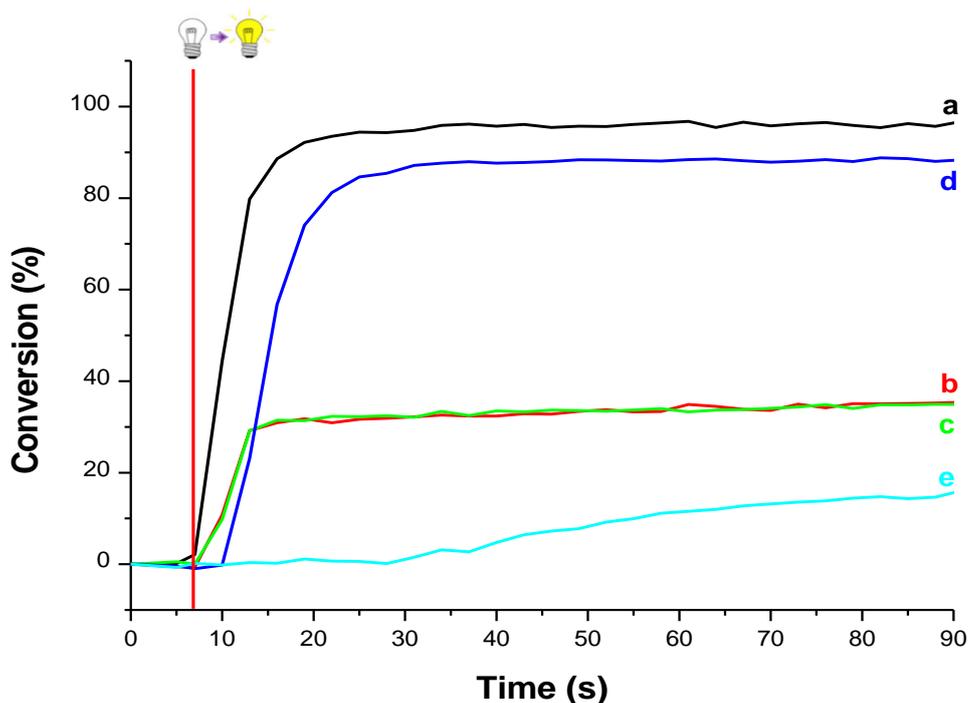


Figure 2 : Photopolymerisation kinetics (acrylate conversion vs. irradiation time) for the resins containing 10 wt% copolymer + 89.9 wt% CTFA monomer in the presence of the different photoinitiators (0.1 wt%): a) BAPO, b) CPO-2, c) CPO-3, d) ADPO-1 and e) FPO-1 ; irradiation start after 8 seconds.

5.4.2. With 1 wt% of photoinitiators in the resins

Polymerisations for resins containing 1% photoinitiators were also carried out (**Figure 3**). BAPO, CPO-2, CPO-3, and ADPO-1 can initiate the photopolymerisation and lead to similar final conversions (>95%) of polymerisation. FPO-1 had a lower reactivity than the other compounds and gave a lower final conversion (80%). In regards to the polymerisation rate ($R_p/[M_0] \times 100$), CPO-2 ($(R_p/[M_0]) \times 100 = 6.94 \text{ s}^{-1}$) as well as ADPO-1 ($(R_p/[M_0]) \times 100 = 12.94 \text{ s}^{-1}$) demonstrated a higher rate than BAPO ($(R_p/[M_0]) \times 100 = 4.93 \text{ s}^{-1}$) and CPO-3 ($(R_p/[M_0]) \times 100 = 4.14 \text{ s}^{-1}$), the latter having slightly lower initiation kinetics than BAPO. Although ADPO-1 had a lower absorption than the other initiators, it was more effective in photopolymerisation. This difference in effectiveness was due to the stability of the formed radicals for CPO-2 and CPO-3. Because of the carbazole group, the radicals formed by CPOs were more stable than those generated from ADPO-1, which resulted in this lower reactivity. The lower efficiency of the BAPO-containing resin vs. ADPO-1 can be caused by an inner filter effect (the optical densities in the film are much higher for BAPO vs. ADPO-1: 2.4 and $A_{ADPO-1} = 0.25$, respectively). Indeed, by increasing the concentration of photoinitiator, the absorbance in the

sample increases. As a result, the irradiation of the deepest areas of the sample was more difficult, which led to a decrease in reactivity.

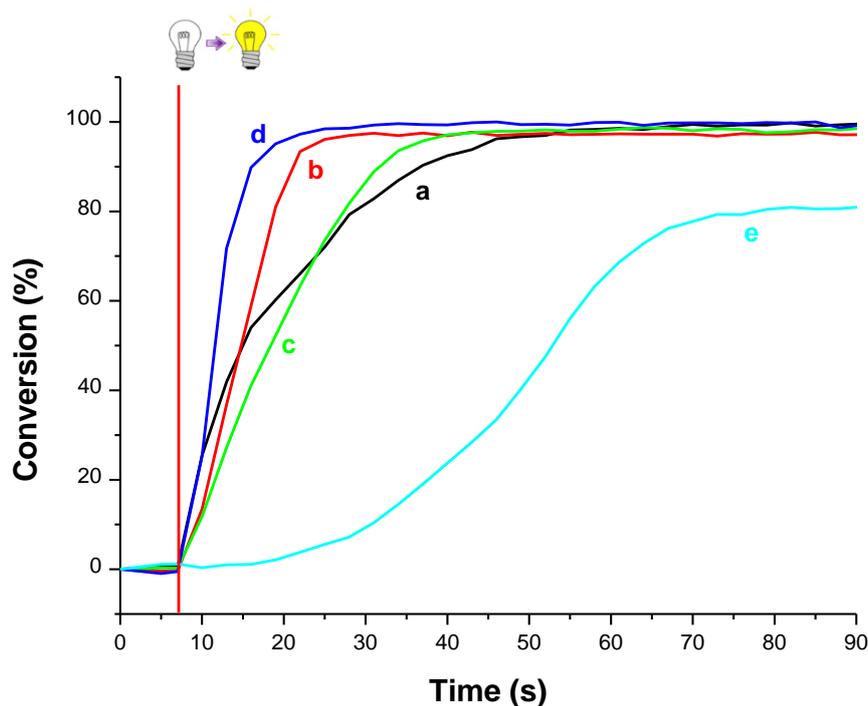


Figure 3 : Photopolymerisation kinetics (acrylate conversion vs. irradiation time) for resins containing 10 wt% copolymer + 89 wt% CTFA monomer in the presence of the different photoinitiators (1 wt%): a) BAPO, b) CPO-2, c) CPO-3, d) ADPO-1 and e) FPO-1 ; irradiation start after 8 seconds.

5.5. Storage stability of the synthesised photoinitiators

Another key point is the stability of the photoinitiators during storage. For this purpose, the different photoinitiators were stored under argon and protected from light at 4°C. Then, ^1H NMR analyses of photoinitiators were performed once a month. The degradation of the photoinitiator was observed by looking at the appearance of a signal at 7.76 ppm which corresponded to the reformation of the diphenylphosphine oxide ($\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})\text{H}$) used as starting material in the nucleophilic addition step. Among the 4 synthesised compounds, only ADPO-1 showed an excellent stability: indeed, no degradation was observed even after 12 months of storage. CPO-2 showed degradation after two months of storage and therefore had a moderate stability. Unfortunately, CPO-3 and FPO-1 showed a poor stability since they were totally degraded after only 1 month of storage.

5.6. 3D printing using the synthesised photoinitiators

Finally, the efficiency of the proposed photoinitiators was evaluated in 3D printing. To carry out these experiments, a low intensity LCD screen 3D printer was chosen. Due to the low irradiation intensity of the screen (0.8 mW/cm^2), only photoinitiators with a high reactivity can be used to obtain well defined objects. The CPO-2 and ADPO-1 photoinitiators, which were stable in the monomer, were therefore used in these printing experiments. 3D printing was also performed for a resin containing BAPO for the comparison. Firstly, the tests were carried out on a relatively simple object: a specimen for tensile tests (**Figure 4 A.2 and B.2**). The printing experiments worked with CPO-2 and BAPO for similar layer irradiation time ($\approx 15 \text{ s}$ with BAPO and CPO-2) (**Figure 4**). However, 3D printing cannot work using ADPO-1. Because of its weak absorption at 405nm and the low intensity of the irradiation, ADPO-1 cannot generate enough initiating radicals to consume the oxygen present in the resin, which explained the impossibility of obtaining a 3D printed object. In order to get a better idea of the reactivity of the resins, 3D printing experiments were made for a more complex object: a hollow cube of 1 cm on each side (**Figure 4 A.1 and B.1**). For this model, both BAPO and CPO-2 allowed to obtain a perfectly printed object. For these experiments, the irradiation time for each layer was the same as before ($\approx 15 \text{ s}$) for the 2 photoinitiators. This was consistent with the results obtained from the RT-FTIR experiments, where CPO-2 showed the reactivity similar to BAPO. Thus, the two resins tested in 3D printing demonstrated good efficiency. Finally, among the synthesised photoinitiators, only CPO-2 allowed to obtain 3D printed objects.

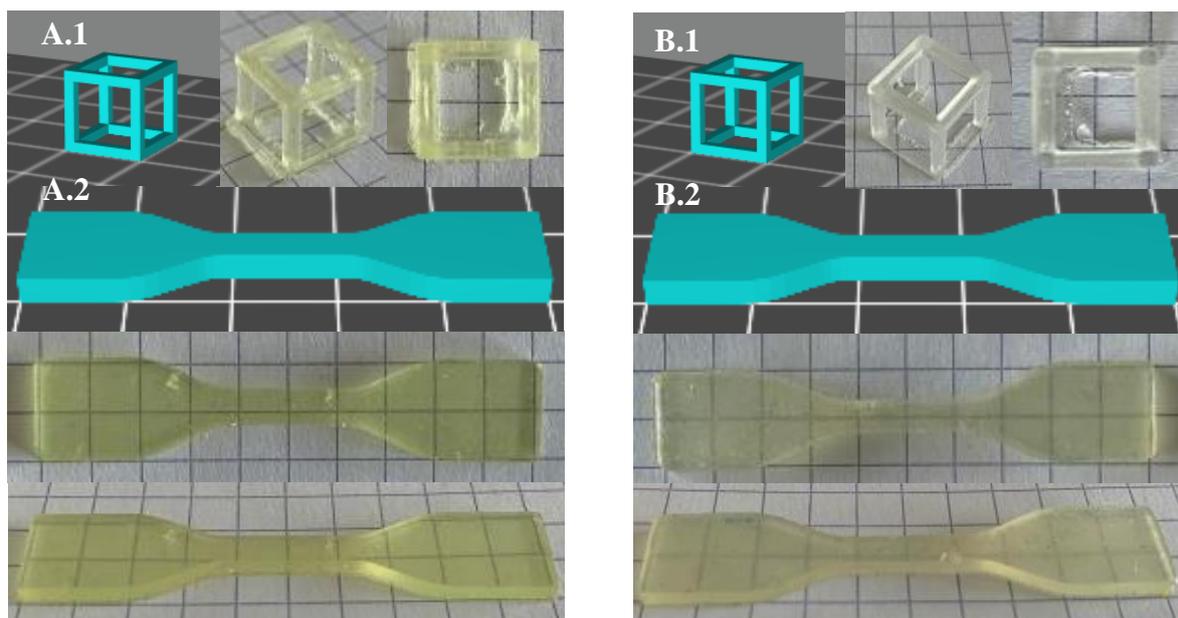


Figure 4 : Pictures of 3D printed objects using: BAPO [A.1] a hollow cube of 1cm on each side [A.2] specimen for tensile tests and CPO-2 [B.1] a hollow cube of 1cm on each side [B.2] specimen for tensile.

5.7. Cytocompatibility of the synthesised photoinitiators

5.7.1. In vitro cytocompatibility of ADPO-1

With the increasing use of photoinitiators, their cytocompatibility became of major interest. Because of its excellent storage, it was important to evaluate the cytotoxicity of ADPO-1. To this end, MTT assay was performed to assess the in vitro cytotoxicity of ADPO-1 in both HUVECs (human umbilical vein endothelial cells) and L02 (human normal hepatocytes) cells using a commercially available photoinitiator, TPO as a control which was also known to have a relatively high cytotoxicity²⁹. The cytocompatibility of BAPO has been already investigated in²⁹. Toxicity of BAPO is higher than for TPO. That is the reason why TPO was selected in this work for toxicity investigation. The well tolerance of ADPO-1 by HUVECs was supported by the cell viabilities above 50% at all evaluated concentrations in a range from 0.6 to 2 mM (**Figure 5 c, d**). In contrast, the IC₅₀ (=50% inhibiting concentration) values of TPO were determined to be 0.87 mM, 0.54 mM, 0.53 mM for 24, 48 and 72h of incubation, respectively (**Figure 5 a, b**). Similar trend was observed in L02 cells, i.e., ADPO-1 showed consistently much lower cytotoxicity than TPO (**Figure 5, e, f, g, h**). Interestingly, both photoinitiators mediated greater cytotoxicity in L02 cells than in HUVECs, which was likely attributed to the

*Partie II : Synthèses de nouveaux photoamorceurs
Dérivés d'oxydes de diphénylphosphine*

cell type-dependent cytotoxicity. The overall results confirmed the significantly better biocompatibility of ADPO-1 than that of TPO.

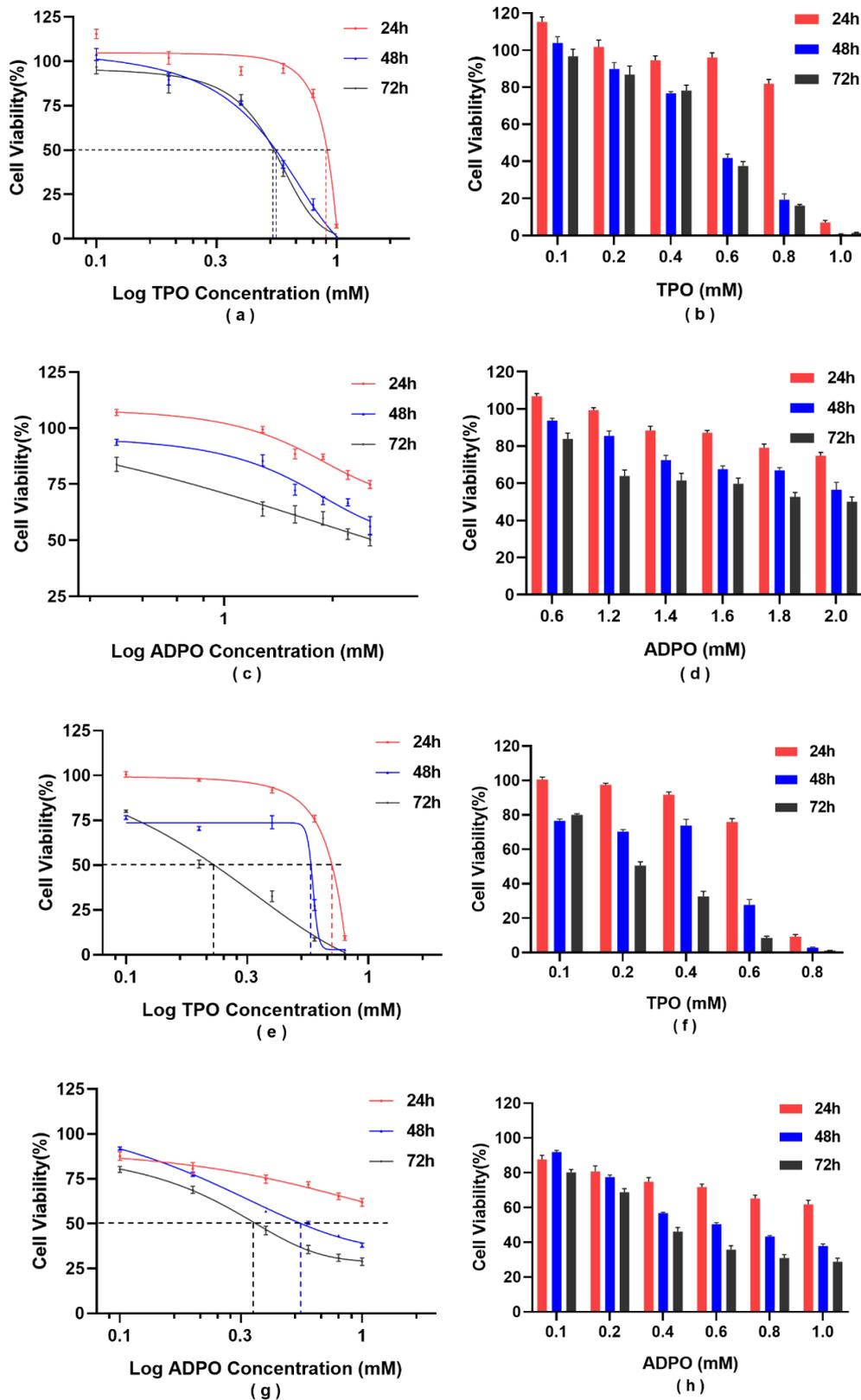


Figure 5 : *In vitro* cytotoxicity of ADPO-1 and TPO in Human umbilical vein endothelial cells (HUVECs) (A-D) and Human normal hepatocytes (L02) (E-H) after 24, 48, and 72 h of incubation.

6. Conclusion

Short and efficient routes to novel photoinitiators belonging to the family of phosphine oxides were developed. Among these compounds, CPO-2 and ADPO-1 were respectively 1.5 and 3 times more efficient than BAPO in terms of polymerisation kinetics. In addition, during storage, ADPO-1 showed excellent stability, which was not the case for the other photoinitiators. As a result, only the cytotoxicity of ADPO-1 was evaluated and was found to be relatively low compared to that of TPO. Finally, only the CPO-2 photoinitiator allowed printing complex objects while requiring short irradiation time (≈ 15 s per layer) using the 3D printer with a very low intensity of irradiation source. Other low toxicity Types I photoinitiators will be studied in forthcoming work.

7. Materials and Methods

7.1. Photoinitiators syntheses

All reagents were purchased from Aldrich and TCI and were used as received without further purification. Activated MnO₂ was purchased from Aldrich. The first step of the syntheses of photoinitiators (nucleophilic addition of diphenylphosphine oxide on aldehydes) were carried out under an atmosphere of argon. The second step (oxidation reactions of the secondary alcohols to ketones) was carried out in dichloromethane (DCM) and in the dark to avoid any degradation of the final products due to ambient light.

The ¹H; ³¹P and ¹³C NMR spectra were obtained at room temperature with a Varian Oxford 300 spectrometer

7.1.1. Synthesis of ADPO-1:

Step 1: 2,4,6-trimethoxybenzaldehyde (4 mmol, 0.785 g, 1 equiv.), diphenylphosphine oxide (4.2 mmol, 0.850 g, 1.05 equiv.), and Na₂CO₃ (4.2 mmol, 0.445 g, 1.05 equiv.) were introduced into a 5 mL round bottom flask without solvent. The reaction medium was purged three times with argon, placed under an argon atmosphere, stirred and heated to 140°C for 4h. The reaction medium was then dissolved in 50 mL of DCM and washed with 50 mL of distilled water. After extraction, the organic layer was dried over anhydrous MgSO₄ then the solvent was removed under reduced pressure. The crude reaction mixture was then dried under vacuum for 2h. A white solid was obtained (1.5138 g, 95% isolated yield) and directly used in step 2 without further purification. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.92-7.86 (m, 2H), 7.76-7.70 (m, 2H), 7.52-7.31 (m, 6H), 6.12-6.06 (m, 1H), 6.00 (s, 2H), 4.66-6.62 (d, J=12 Hz, 1H) 3.77 (s, 3H), 3.49 (s, 6H). ³¹P-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 28.42. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 55.3, 55.6, 67.6 (d, J=82.7 Hz), 90.6, 104.5, 127.8 (d, J=11.3 Hz), 128.1 (d, J=11.3 Hz), 131.2 (d, J=2.5 Hz), 131.3, 131.4 (d, J=5.0 Hz), 132.2 (d, J=7.6 Hz), 132.8 (d, J=92.0 Hz), 133.0 (d, J=93.2 Hz), 159.1, 159.2, 161.4. HRMS: m/z calcd for C₂₂H₂₃O₅P (M+Na⁺): 398.3887, found: 398.1283.

Step 2 (method A): The alcohol obtained in step 1 (1.25 mmol, 0.500 g, 1 equiv.), was dissolved in DCM (25 mL) in a 50 mL round bottom flask and activated MnO₂ (25 mmol, 2.1823 g, 20 equiv.) was added in one portion. The reaction medium was purged three times

with argon, placed under an argon atmosphere and stirred in the dark for 18h. The reaction mixture was then filtered over celite. The filtrate was concentrated under reduced pressure. A yellow gum was obtained (0.4883 g, 98% isolated yield) and used without further purifications for photopolymerisations. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.88-7.82 (m, 4H), 7.54-7.44 (m, 6H), 6.09 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.64 (s, 6H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 17.34. HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 396.3729, found: 396.1127. The $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, spectra were in accordance with a previous report²³.

7.1.2. Synthesis of CPO-2:

Step 1: 9-benzyl carbazole-3-carboxaldehyde (1.75 mmol, 0.500 g, 1 equiv.), diphenylphosphine oxide (1.92 mmol, 0.389 g, 1.1 equiv.), and Na_2CO_3 (1.92 mmol, 0.204 g, 1.1 equiv.) were introduced into a 5 mL round bottom flask without solvent. The reaction medium was purged three times with argon, placed under an argon atmosphere, stirred and heated to 120°C for 1h then 100°C for 5h. The reaction medium was then dissolved in 200 mL of DCM and washed with 200 mL of distilled water. After extraction, the organic layer was dried over anhydrous MgSO_4 then the solvent was removed under reduced pressure. The crude reaction mixture was then dried under vacuum for 2h. A white solid was obtained (0.8105 g, 95% isolated yield) and directly used in step 2. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.95-7.82 (m, 4H), 7.71-7.08 (m, 18H), 5.67 (m, 1H), 5.48 (s, 2H), 3.44-3.42 (m, 1H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 27.51. $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ (ppm): 46.8, 74.9 (d, $J=86.7$ Hz), 109.2, 110.0, 120.0, 120.9, 121.1, 123.4, 126.6, 127.0, 127.2, 128.0, 128.7 (d, $J=11.3$ Hz), 129.0 (d, $J=11.3$ Hz), 129.4, 130.4, 132.1 (d, $J=2.5$ Hz), 132.2 (d, $J=2.5$ Hz), 132.7 (d, $J=7.6$ Hz), 132.9, 133.5 (d, $J=7.6$ Hz), 134.9 (d, $J=92.0$ Hz), 136.2, 138.3, 141.1, 141.7. HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{P}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 487.5281, found: 487.1701.

Step 2 (method A): The alcohol obtained in step 1 (1.3 mmol, 0.630 g, 1 equiv.), was dissolved in DCM (75 mL) in a 50 mL round bottom flask and activated MnO_2 (26 mmol, 2.604 g, 20equiv.) was added in one portion. The reaction medium was purged with three times argon and placed under an argon atmosphere and stirred in the dark for 24h. The reaction mixture was then filtered over celite. The filtrate was concentrated under reduced pressure. An orange gum was obtained (0.5365 g, 85% isolated yield) and used without further purifications for photopolymerisations. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 8.66-8.63 (d, $J=10$ Hz, 1H), 8.24-8.22 (d, $J=10$ Hz, 1H), 7.99-7.92 (m, 4H), 7.57-7.11 (m, 14H), 5.54 (s, 2H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

22.53. HRMS: m/z calcd for $C_{32}H_{25}NO_2P$ ($M+Na^+$): 485.5122, found: 485.154. The 1H -NMR, ^{31}P -NMR, spectra were in accordance with a previous report²⁵.

Step 2 (method B): The alcohol obtained in step 1 (0.2 mmol, 0.100 g, 1 equiv.), was dissolved in DCM (0.8 mL) in a 5 mL round bottom flask and DMP (0.3 mmol, 0.1272 g, 1.5 equiv.) was added in three portion. The reaction medium was stirred in the dark for 2h. The reaction mixture was then quenched with 3ml of Na_2SO_3 . The resulting mixture was extracted with 20ml of DCM, then the combine organics layers were washed with 20ml of saturated aqueous Na_2SO_3 and 20ml of saturated aqueous $NaHCO_3$. After extraction, the organic layer was dried over $MgSO_4$ then, the solvent was removed under reduced pressure. The crude reaction mixture was then dried under vacuum for 2h. An orange gum was obtained (0.0903 g, 93% isolated yield) and used without further purifications for photopolymerisations. The 1H -NMR, ^{31}P -NMR, spectra were in accordance with the results obtained using method A and with a previous report.²⁵

7.1.3. Synthesis of CPO-3:

Step 1: 9-(2-ethylhexyl)carbazole-3,6-dicarboxaldehyde (0.6 mmol, 0.200 g, 1 equiv.), diphenylphosphine oxide (3 mmol, 0.389 g, 5 equiv.), and Na_2CO_3 (3 mmol, 0.318 g, 5 equiv.) were introduced into a 5 mL round bottom flask without solvent. The reaction medium was purged three times with argon, placed under an argon atmosphere, stirred and heated to 150°C for 1h then 120°C for 5h. The reaction medium was then dissolved in 150 mL of DCM and washed with 150 mL of distilled water. After extraction, the organic layer was dried over anhydrous $MgSO_4$ then the solvent was removed under reduced pressure. The obtained solid was washed with 200ml of diethyl ether to remove the excess of phosphine. The crude reaction mixture was then dried under vacuum for 4h. A yellow solid was obtained (0.3062 g, 69% isolated yield) and directly used in step 2. 1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.79-7.10 (m, 26H), 5.58-5.57 (m, 2H), 4.04-4.0 (m, 2H) 1.94 (s, 1H), 1.38-1.21 (m, 8H), 0.83-0.85 (m, 6H). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 31.33. HRMS: m/z calcd for $C_{46}H_{47}NO_4P_2$ ($M+NH_4^+$): 739.8172, found: 739.2980.

Step 2 (method B): The alcohol obtained in step 1 (0.14 mmol, 0.100 g, 1 equiv.), was dissolved in DCM (0.56 mL) in a 5 mL round bottom flask and DMP (0.42 mmol, 0.1781 g, 3 equiv.) was added in three portion. The reaction medium was stirred in the dark for 2h. The reaction mixture was then quenched with 3ml of Na_2SO_3 . The resulting mixture was extracted

with 20ml of DCM, then the combine organics layers were washed with 20ml of saturated aqueous Na₂SO₃ and 20ml of saturated aqueous NaHCO₃. After extraction, the organic layer was dried over MgSO₄ then, the solvent was removed under reduced pressure. The crude reaction mixture was then dried under vacuum for 2h. An orange solid was obtained (0.0895 g, 90% isolated yield) and used without further purifications for photopolymerisations. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 9.3 (s, 2H), 8.91-8.88 (d, J=15 Hz, 2H), 7.98-7.92 (m, 8H), 7.58-7.43 (m, 14H), 4.20-4.14 (m, 2H) 1.63 (br s, 1H), 1.43-1.26 (m, 8H), 0.92-0.84 (m, 6H). ³¹P-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 22.53. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 10.8, 14.0, 22.9, 24.3, 28.8, 30.9, 39.4, 47.9, 109.7, 123.5, 124.3, 128.6 (d, J=12.6 Hz), 129.6, 130.3 (d, J=73.1 Hz), 130.5 (d, J=73.1 Hz), 131.9 (d, J=10.1 Hz), 132.1, 132.3 (d, J=2.5 Hz), 145.4, 202.5 (d, J=82 Hz). HRMS: m/z calcd for C₄₆H₄₃NO₄P₂ (M+ H⁺): 735.7854, found: 735.2667.

7.1.4. Synthesis of FPO-1:

Step 1: 2-fluorène-carboxaldehyde (1.06 mmol, 0.210 g, 1 equiv.), diphenylphosphine oxide (1.14 mmol, 0.230 g, 1,06 equiv.), and Na₂CO₃ (1.07 mmol, 0.123 g, 1.16 equiv.) were introduced into a 5 mL round bottom flask without solvent. The reaction medium was purged three times with argon, placed under an argon atmosphere, stirred and heated to 100°C for 4h. The reaction medium was Filtrated under vacuum, the obtained solid was washed with 25mL of distilled water and then 20ml of ethyl acetate. The crude reaction mixture was then dried under vacuum for 4h. A white solid was obtained (0.408 g, 97% isolated yield) and directly used in step 2. ¹H-NMR (DMSO-D₆) δ (ppm): 7.81-7.69 (m, 6H), 7.59-7.21 (m, 11H), 6.57 (s, 1H), 5.71-5.70 (d, J=10 Hz, 1H), 3.79 (s, 2H). ³¹P-NMR (DMSO-D₆) δ (ppm): 27.63. ¹³C-NMR (DMSO-D₆) δ (ppm): 36.4, 72.5 (d, J=86.9 Hz), 119.1, 120.1, 124.7 (d, J=5 Hz), 125.3, 126.5 (d, J=5 Hz), 126.8, 126.9, 128.2 (d, J=11.3 Hz), 128.4 (d, J=10.1 Hz), 130.9, 131.4, 131.5, 131.7, 131.8, 133.0 (d, J=92.0 Hz), 137.0, 140.5, 141.0, 142.2, 143.2. HRMS: m/z calcd for C₂₆H₂₁O₂P (M+H⁺): 396.4175, found: 396.1279.

Step 2 (method B): The alcohol obtained in step 1 (0.126 mmol, 0.050 g, 1 equiv.), was dissolved in DCM (0.4 mL) in a 5 mL round bottom flask and DMP (0.190 mmol, 0.0805 g, 1,5 equiv.) was added in three portion. The reaction medium was stirred in the dark for 2h. The reaction mixture was then quenched with 2ml of Na₂SO₃. The resulting mixture was extracted with 15ml of DCM, then the combine organics layers were washed with 15ml of saturated aqueous Na₂SO₃ and 15ml of saturated aqueous NaHCO₃. After extraction, the organic layer was dried over MgSO₄ then, the solvent was removed under reduced pressure. The crude

reaction mixture was then dried under vacuum for 2h. A yellow solid was obtained (0.0426 g, 86% isolated yield). ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.79 (s, 1H), 8.60-8.58 (d, J=10 Hz, 1H), 7.93-7.86 (m, 6H), 7.60-7.56 (m, 3H), 7.53-7.49 (m, 4H), 7.44-7.39 (m, 2H), 3.97 (s, 2H). ³¹P-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 22.77. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 36.7, 120.0, 121.1, 125.1, 126.8 (d, J=15.1 Hz), 128.3, 128.5, 129.5, 130.0 (d, J=98.2 Hz), 131.6 (d, J=8.8 Hz), 132.1 (d, J=2.5 Hz), 135.1, 135.5, 139.9, 143.2, 144.85, 149.1, 203.4 (d, J=80.6 Hz). HRMS: m/z calcd for C₂₆H₁₉O₂P (M+Na): 394.4016, found: 394.1123.

7.2. Other chemicals

Cyclic Trimethylpropane Formal Acrylate (CTFA) and the Flexibloc were supplied by Arkema. The Flexibloc is used in order to control the viscosity of the formulation. BAPO was purchased from Lambson. Dichloromethane (DCM) and acetonitrile were purchased from Carlo EBRA.

7.3. UV-Vis Spectroscopy

UV-Visible spectra were recorded in acetonitrile in a 1cm square quartz cell by a JASCO V-730 spectrophotometer.

7.4. RT-FTIR Spectroscopy

A Jasco V-4100 Real Time Fourier Transform Infra-Red spectrometer was used to follow the C=C double bond conversion versus time for the polymerisation of 2mm thick samples. All photopolymerisation were carried out under air at room temperature. A 405nm LED with an irradiance of 170 mW/cm² was used to initiate the photopolymérisation. The follow of the conversion was done by looking at the intensity decrease of the peak between 6100-6250cm⁻¹ which corresponds to the C=C double bond of the acrylate function for thick samples.

7.5. In vitro cytotoxicity of the ADPO-1

The cytotoxicity of the synthesized photoinitiator was evaluated in human umbilical vein endothelial cells (HUVECs) and human normal hepatocytes (L02) using MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazole bromide) assay. Briefly, HUVECs were seeded

onto 96-well plates at a density of 8×10^3 - 1×10^4 cells/well and incubated at 37 °C and 5% CO₂ for 24 h. Meanwhile, a 100mM stock solution of TPO and ADPO-1 was prepared in ethanol, which was then diluted to varying concentrations using DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) /F12 - containing 10% FBS. After 24, 48, and 72 h of incubation with the cells, the media containing either TPO or ADPO-1 were removed and subsequently replaced with serum-free culture media. Finally, the cell viability was determined using MTT assay.

7.6. 3D Printings experiments

The 3D printing tests were carried out with an Anycubic Photon S 3D printer. The technology used is LCD screen Shadow Masking. The irradiation wavelength is 405nm, and the irradiance is 0.8 mW/cm². The printed models were obtained from the website: thingiverse. To be printed, the .stl files were opened in the photon workshop software where the z lift speed of the platform was chosen at 3mm/s, the z retract speed was chosen at 3mm/s and the z lift distance was fixed at 6mm. The thickness of each layer was fixed at 200µm. Subsequently, the different printing parameters, such as the irradiation time per layer, the irradiation time of the first layers, the number of first layers were defined according to the resin used. Finally the file was sliced and exported in .pws to be read by the 3D printer. The .pws file was copied to a USB key and opened with the Anycubic Photon S 3D printer. Once the 3D printing was completed, the resulting object was washed with ethanol and then post-cured under LED irradiation at 405nm for 15min.

Typically, resins used in 3D printing contained 10 wt% of Flexibloc, 89 wt% of CTFA monomer, and 1 wt% of photoinitiator.

8. Perspectives de l'article

Durant la rédaction de cet article, *Wu et al.* ont publié plusieurs résultats sur la synthèse de photoamorceurs dérivés des oxydes de phosphine et leurs utilisations en photopolymérisation sous lumière visible^{24,30,31}. La synthèse proposée dans ces articles est proche de celle étudiée lors de cette thèse. Celle-ci est aussi divisée en deux étapes, dans un premier temps, l'addition nucléophile de l'oxyde de diphényle phosphine sur un aldéhyde, puis dans un second temps, l'oxydation de l'alcool obtenu en présence de MnO₂ (**Schéma 1**). Néanmoins, le mode opératoire de l'addition nucléophile diffère de celui étudié dans la thèse. En effet, le groupe de *Wu et al.* propose de réaliser la préparation de l'alcool dans un solvant, l'acétate d'éthyle, tandis que dans la thèse, cette étape était réalisée sans solvant. La réaction se déroule donc comme suit : l'oxyde de diphénylphosphine, ainsi que l'aldéhyde sont dissous dans l'acétate d'éthyle et le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 4h à 24h. Par ce procédé, il leur a été possible de synthétiser plusieurs nouveaux photoamorceurs, dérivés d'oxydes de phosphines, avec des rendements isolés relativement élevés^{24,30,31}

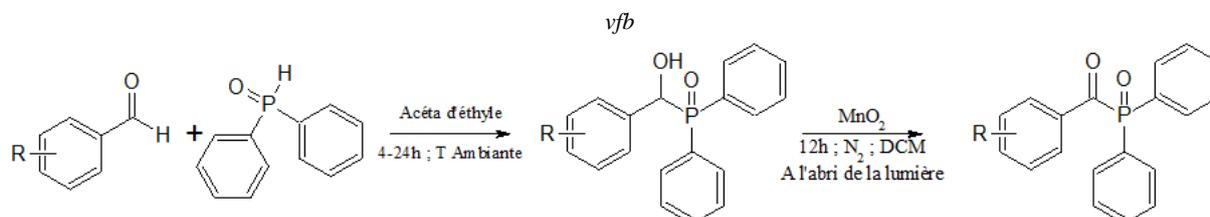


Schéma 1 : Mode opératoire proposé pour la synthèse de photoamorceurs par *Wu et al.*^{24,30,31}.

Par conséquent, il serait intéressant d'adapter le mode opératoire utilisé pour la préparation des alcools afin d'obtenir certains composés étudiés lors de la thèse. En effet, des difficultés avaient été rencontrées pendant la synthèse de l'alcool menant au photoamorceur CPO-3. Lorsque la réaction était effectuée sans solvant avec les réactifs en quantité stœchiométrique, une prise en masse du milieu réactionnel était observé au cours de la réaction, empêchant la formation de l'alcool souhaité et conduisant à l'obtention d'un mélange complexe de produits difficiles à identifier et à séparer. Ainsi, pour obtenir ce composé, il avait été nécessaire de travailler avec un excès d'oxyde de diphényle phosphine afin de garder le milieu réactionnel liquide tout au long de la réaction. Cependant, des purifications ont dû être réalisées, entraînant un rendement isolé relativement faible. En utilisant un solvant comme l'acétate d'éthyle et en adaptant le mode opératoire, le problème de prise en masse du milieu réactionnel

pourrait être évité. De plus, il ne serait pas nécessaire de réaliser des purifications, l'oxyde de phosphine pouvant à nouveau être introduit en quantité stœchiométrique.

Cette méthode de synthèse des alcools en présence de solvant semble donc être une bonne alternative dans le cas où des difficultés sont rencontrées lors de l'étape d'addition avec le mode opératoire proposé dans cette thèse. Enfin, les travaux de recherche sur les nouveaux photoamorceurs dérivés d'oxydes de phosphine ont déjà été poursuivis par deux doctorants, Bin Song et Jiansong Yin. En utilisant le mode opératoire décrit dans les articles pour l'étape d'addition, il leur a été possible de synthétiser avec succès plusieurs alcools avec de bons rendements.

9. References

- (1) Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- (2) Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mühlaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (15), 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- (3) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- (4) Zhang, J.; Xiao, P. 3D Printing of Photopolymers. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (13), 1530–1540. <https://doi.org/10.1039/C8PY00157J>.
- (5) Layani, M.; Wang, X.; Magdassi, S. Novel Materials for 3D Printing by Photopolymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (41), 1706344. <https://doi.org/10.1002/adma.201706344>.
- (6) Dong, Z.; Cui, H.; Zhang, H.; Wang, F.; Zhan, X.; Mayer, F.; Nestler, B.; Wegener, M.; Levkin, P. A. 3D Printing of Inherently Nanoporous Polymers via Polymerization-Induced Phase Separation. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 247. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20498-1>.
- (7) Manoj Prabhakar, M.; Saravanan, A. K.; Haiter Lenin, A.; Jerin leno, I.; Mayandi, K.; Sethu Ramalingam, P. A Short Review on 3D Printing Methods, Process Parameters and Materials. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 6108–6114. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.225>.
- (8) Medellin, A.; Du, W.; Miao, G.; Zou, J.; Pei, Z.; Ma, C. Vat Photopolymerization 3D Printing of Nanocomposites: A Literature Review. *J. Micro Nano-Manuf.* **2019**, *7* (3), 031006. <https://doi.org/10.1115/1.4044288>.
- (9) Pagac, M.; Hajnys, J.; Ma, Q.-P.; Jancar, L.; Jansa, J.; Stefek, P.; Mesicek, J. A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers* **2021**, *13* (4), 598. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.

- (10) Quan, H.; Zhang, T.; Xu, H.; Luo, S.; Nie, J.; Zhu, X. Photo-Curing 3D Printing Technique and Its Challenges. *Bioact. Mater.* **2020**, *5* (1), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.003>.
- (11) Ahn, D.; Stevens, L. M.; Zhou, K.; Page, Z. A. Rapid High-Resolution Visible Light 3D Printing. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6* (9), 1555–1563. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00929>.
- (12) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- (13) Xiao, P.; Zhang, J.; Dumur, F.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Visible Light Sensitive Photoinitiating Systems: Recent Progress in Cationic and Radical Photopolymerization Reactions under Soft Conditions. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *41*, 32–66. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.09.001>.
- (14) Dietlin, C.; Schweizer, S.; Xiao, P.; Zhang, J.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization upon LEDs: New Photoinitiating Systems and Strategies. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (21), 3895–3912. <https://doi.org/10.1039/C5PY00258C>.
- (15) Zhang, Y.; Xu, Y.; Simon-Masseron, A.; Lalevée, J. Radical Photoinitiation with LEDs and Applications in the 3D Printing of Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (6), 3824–3841. <https://doi.org/10.1039/D0CS01411G>.
- (16) Moseley, H. Ultraviolet and Laser Radiation Safety. *Phys. Med. Biol.* **1994**, *39* (11), 1765–1799. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/39/11/001>.
- (17) Müller, S. M.; Schlögl, S.; Wiesner, T.; Haas, M.; Griesser, T. Recent Advances in Type I Photoinitiators for Visible Light Induced Photopolymerization. *ChemPhotoChem* **2022**, *6* (11). <https://doi.org/10.1002/cptc.202200091>.
- (18) *Dyes and Chromophores in Polymer Science: Lalevée/Dyes and Chromophores in Polymer Science*; Lalevée, J., Fouassier, J.-P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781119006671>.
- (19) Assmann, A.; Vegh, A.; Ghasemi-Rad, M.; Bagherifard, S.; Cheng, G.; Sani, E. S.; Ruiz-Esparza, G. U.; Noshadi, I.; Lassaletta, A. D.; Gangadharan, S.; Tamayol, A.; Khademhosseini, A.; Annabi, N. A Highly Adhesive and Naturally Derived Sealant. *Biomaterials* **2017**, *140*, 115–127. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.06.004>.

- (20) Kamoun, E. A.; Winkel, A.; Eisenburger, M.; Menzel, H. Carboxylated Camphorquinone as Visible-Light Photoinitiator for Biomedical Application: Synthesis, Characterization, and Application. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9* (5), 745–754. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.008>.
- (21) Bao, Y. Recent Trends in Advanced Photoinitiators for Vat Photopolymerization 3D Printing. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43* (14), 2200202. <https://doi.org/10.1002/marc.202200202>.
- (22) Sumiyoshi, T.; Schnabel, W. On the Reactivity of Phosphonyl Radicals towards Olefinic Compounds. *Makromol. Chem.* **1985**, *186* (9), 1811–1823. <https://doi.org/10.1002/macp.1985.021860910>.
- (23) Dietlin, C.; Trinh, T. T.; Schweizer, S.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Noirot, P.-A.; Lalevée, J. Rational Design of Acyldiphenylphosphine Oxides as Photoinitiators of Radical Polymerization. *Macromolecules* **2019**, *52* (20), 7886–7893. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01724>.
- (24) Wu, Y.; Li, R.; Ke, J.; Cheng, X.; Tang, R.; Situ, Y.; Huang, H. Study on Bifunctional Acyldiphenylphosphine Oxides Photoinitiator for Free Radical Polymerization. *Eur. Polym. J.* **2022**, *168*, 111093. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111093>.
- (25) Dietlin, C.; Trinh, T. T.; Schweizer, S.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Noirot, P.-A.; Lalevée, J. New Phosphine Oxides as High Performance Near-UV Type I Photoinitiators of Radical Polymerization. *Molecules* **2020**, *25* (7), 1671. <https://doi.org/10.3390/molecules25071671>.
- (26) Wang, J.; Stanic, S.; Altun, A. A.; Schwentenwein, M.; Dietliker, K.; Jin, L.; Stampfl, J.; Baudis, S.; Liska, R.; Grützmacher, H. A Highly Efficient Waterborne Photoinitiator for Visible-Light-Induced Three-Dimensional Printing of Hydrogels. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (8), 920–923. <https://doi.org/10.1039/C7CC09313F>.
- (27) Eibel, A.; Schmallegger, M.; Zalibera, M.; Huber, A.; Bürkl, Y.; Grützmacher, H.; Gescheidt, G. Extending the Scope of Bis(Acyl)Phosphane Oxides: Additional Derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (18), 2469–2478. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700140>.
- (28) Cai, H.; Ji, S.; Zhang, J.; Tao, G.; Peng, C.; Hou, R.; Zhang, L.; Sun, Y.; Wan, X. Migration Kinetics of Four Photo-Initiators from Paper Food Packaging to Solid Food

Simulants. *Food Addit. Contam. Part A* **2017**, *34* (9), 1632–1642.
<https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1331470>.

(29) Zeng, B.; Cai, Z.; Lalevée, J.; Yang, Q.; Lai, H.; Xiao, P.; Liu, J.; Xing, F. Cytotoxic and Cytocompatible Comparison among Seven Photoinitiators-Triggered Polymers in Different Tissue Cells. *Toxicol. In Vitro* **2021**, *72*, 105103. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2021.105103>.

(30) Wu, Y.; Ke, J.; Dai, C.; Wang, J.; Huang, C.; Situ, Y.; Huang, H. Large-Molecular-Weight Acyldiphenylphosphine Oxides as Low-Mobility Type I Photoinitiator for Radical Polymerization. *Eur. Polym. J.* **2022**, *175*, 111380.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111380>.

(31) Wu, Y.; Li, R.; Huang, C.; Wu, J.; Sun, X.; Situ, Y.; Huang, H. New Acyl Phosphine Oxides as High-Performance and Low Migration Type I Photoinitiators of Radical Polymerization. *Prog. Org. Coat.* **2022**, *168*, 106876.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106876>.

(32) Liu, Y.; Wang, T.; Xie, C.; Tian, X.; Song, L.; Liu, L.; Wang, Z.; Yu, Q. Naphthyl-Based Acylphosphine Oxide Photoinitiators with High Efficiency and Low Migration. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *142*, 105603. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105603>.

(33) Zhang, B.; He, J.; Li, Y.; Song, T.; Fang, Y.; Li, C. Cobalt-Catalyzed Markovnikov-Selective Radical Hydroacylation of Unactivated Alkenes with Acylphosphonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (13), 4955–4961. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02629>.

*Partie III : Photopolymérisation
avec le Flexibloc*

*Chapitre 1 : Ouverture du
Flexibloc par
photopolymérisation*

Sommaire

Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation	121
1. Influence des différents composants d'une résine sur la cinétique de polymérisation	121
1.1. Influence du type de monomère sur la cinétique.....	124
1.2. Influence de la viscosité des monomères acryliques.....	125
2. Influence des photoamorceurs sur la cinétique de polymérisation.....	129
2.1. Influence du type de photoamorceur	130
2.2. Influence de la quantité de photoamorceur	131
3. Influence du dioxygène	133
3.1. Avec le BAPO	133
3.2. Avec l'ITX	134
3.3. Sans Flexibloc	135
4. Influence du type de Flexibloc	137
4.1. Avec le BAPO	138
4.2. Avec l'ITX	139
4.3. Opacité des échantillons	140
5. Influence de la quantité de Flexibloc.....	141
5.1. Avec le BAPO	142
5.2. Avec l'ITX	143
6. Influence de l'introduction d'un homopolymère non réactif	145
6.1. Avec le BAPO	145
6.2. Avec ITX.....	146
7. Analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE)	148
8. Conclusion.....	149
9. Références	152

Chapitre 1 : Ouverture du Flexibloc par photopolymérisation

Comme expliqué dans la première partie de cette thèse, l'objectif est d'utiliser l'approche PIMPS (Polymerisation Induced Micro-Phase Separation) en photopolymérisation. Ce procédé est intéressant, car il permet de générer des matériaux polymères nanostructurés directement pendant la polymérisation. De plus, il est possible de contrôler la morphologie de cette nanostructure en jouant sur les conditions de polymérisation, et sur les cinétiques de réaction^{1,2}. Il est donc primordial d'avoir une bonne compréhension de l'influence des différents constituants d'un système photopolymérisable sur la cinétique de polymérisation. Pour permettre le procédé PIMPS, il est nécessaire d'introduire un homopolymère ou copolymère réactif (macro-amorceur) dans une résine photosensible^{1,2}. La structure des macro-amorceurs, ainsi que la méthode d'amorçage utilisée, vont aussi affecter la morphologie du matériau final². Par conséquent, il est important d'étudier l'influence de l'architecture des macro-amorceurs sur la nanostructuration.

Il est à noter que l'approche PIMPS n'a que rarement été étudiée dans le cadre de la photopolymérisation, et plus spécifiquement en utilisant la polymérisation RAFT^{3,4}. Mais elle n'a jamais été explorée dans le cas de la (photo)polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides (NMP) à notre connaissance. L'avantage de la NMP par rapport à la RAFT est qu'il n'est pas nécessaire de réaliser des post-traitements sur les polymères finaux⁵. L'utilisation de la polymérisation par NMP dans le procédé PIMPS est donc particulièrement avantageuse.

1. Influence des différents composants d'une résine sur la cinétique de polymérisation

L'objectif de cette seconde partie a donc été d'étudier comment les différents constituants d'une résine impactaient la cinétique de photopolymérisation. Pour ce faire, différents polymères, notés Flexibloc, qui sont des macro-amorceurs, ont été introduits dans des formulations pour évaluer leurs impacts sur la cinétique de réaction. Ces macromolécules ont été synthétisées et fournies par Arkema. Ces copolymères réactifs sont constitués d'une chaîne

polymère d'acrylate de n-butyle-co-styrène, d'une taille variant entre 119 000 g.mol⁻¹ et 19 100 g.mol⁻¹, et sont fonctionnalisés avec des alcoxyamines SG-1 thermoamorçables en bouts de chaîne. De ce fait, ces macro-amorceurs sont généralement utilisés en polymérisation par NMP par voie thermique pour synthétiser des copolymères à blocs⁶. Il est donc intéressant d'étudier la possibilité d'amorcer ces fonctions par voie photochimique. L'architecture de ces composés a aussi été variée, le DS1 et le D1 présentent une chaîne linéaire tandis que le CS1 possède une structure à trois branches (**Schéma 1**).

Dans le cadre de cette étude, les résines photopolymérisables étaient constituées d'un photoamorceur, d'un monomère, et d'un macro-amorceur. Ainsi, l'influence de ces composés sur la réactivité, que ce soit la concentration ou la structure de ces réactifs, a été évaluée. Pour ce faire, des photopolymérisations de résines contenant des monomères acryliques et méthacryliques ainsi que plusieurs Flexibloc (CS1 ; Mn = 119 000 g.mol⁻¹, DS1 ; Mn = 38 700 g.mol⁻¹, D1 19 100 g.mol⁻¹ ; **annexes Figure S1-S3**) ont été suivies par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR). Deux modes d'amorçages des macro-amorceurs ont été envisagés. De ce fait, des photoamorceurs de Type I et II ont également été introduits dans les formulations. Les composés étudiés dans cette partie sont représentés dans le **Schéma 1**. Toutes les photopolymérisations ont été réalisées sous une LED à 405nm d'une puissance de 170 mW/cm². La longueur d'onde d'irradiation de 405nm a été choisie, car celle-ci est la plus courante dans les imprimantes 3D actuelles. Ceci permet d'avoir une bonne idée de la réactivité des résines développées avant de les utiliser en impression 3D. Toutes les polymérisations ont été faites pour des échantillons de 2mm d'épaisseur. Des polymérisations sous air et en laminé ont aussi été effectuées, dans le but d'analyser l'influence du dioxygène sur la cinétique de photopolymérisation. Ces modes de polymérisation sont représentés dans le **Schéma 2**. La polymérisation de certaines formulations a aussi été suivie par résonance paramagnétique électronique (RPE), pour voir si les radicaux nitroxides, liés aux fonctions SG-1 des Flexibloc, étaient consommés pendant la réaction.

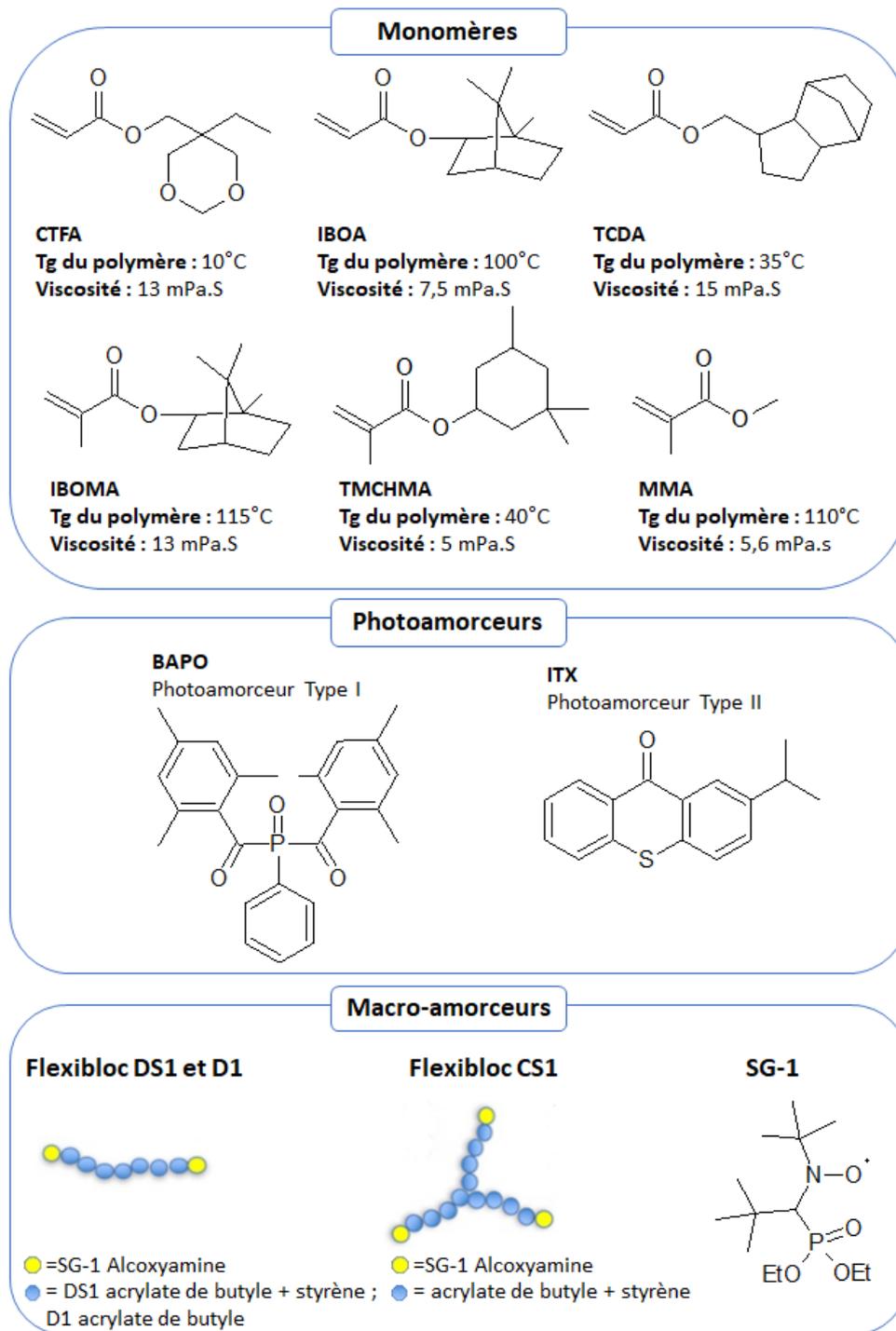


Schéma 1 : Formules des différents composés utilisés dans cette partie.

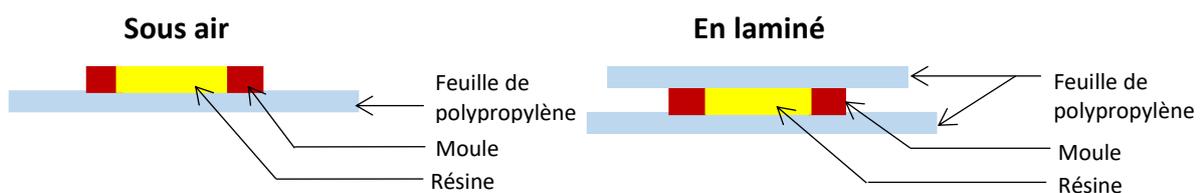


Schéma 2 : Principe des modes de polymérisations (laminé et sous air) pour des échantillons de 2mm d'épaisseur.

1.1. Influence du type de monomère sur la cinétique

Dans cette première partie, l'influence du type de monomère sur la cinétique a été évaluée. Pour cela, des photopolymérisations de résines contenant différents monomères (méth)acryliques : Acrylate formel de triméthylolpropane cyclique (**CTFA**), l'acrylate de (tricyclodecyl)méthyle (**TCDA**), l'acrylate d'isobornyle (**IBOA**), le méthacrylate d'isobornyle (**IBOMA**), le méthacrylate de 3,3,5-triméthylcyclohexyl (**TMCHMA**), le méthacrylate de méthyle (**MMA**), ont été suivies par spectroscopie RT-FTIR. Les suivis ont été réalisés pour des formulations avec 10% massique (wt) de Flexibloc CS1 et 1%wt d'oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (**BAPO**). Toutes les polymérisations ont été effectuées sous air pour des échantillons de 2mm d'épaisseur. La source d'irradiation utilisée pour amorcer la photopolymérisation était une LED à 405nm d'une puissance de 170 mW/cm². Ces conditions de réaction seront gardées identiques dans la suite de cette partie.

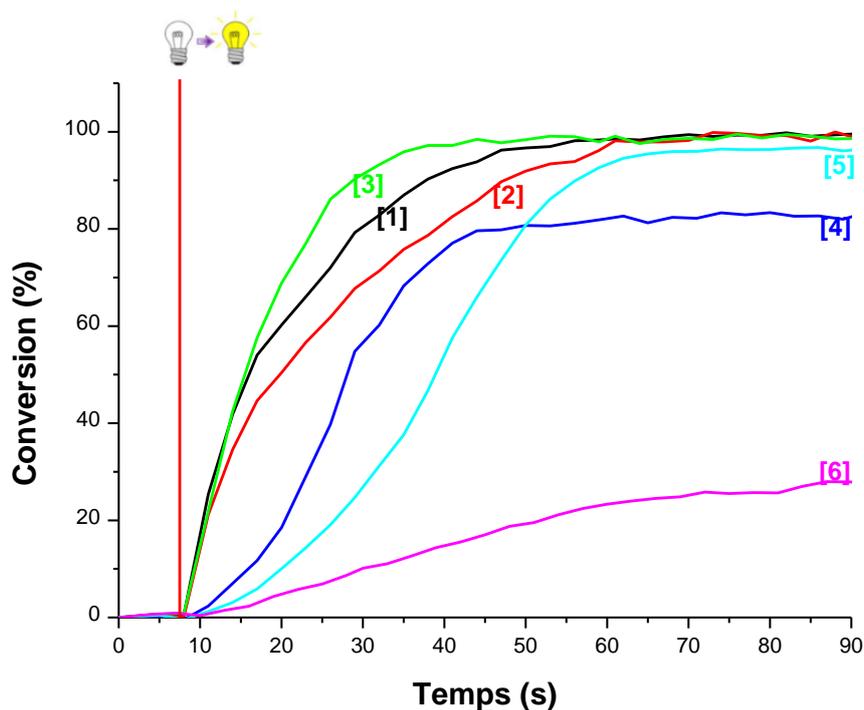


Figure 1 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1 et 1%wt de BAPO dans les différents monomères : [1] CTFA, [2] TCDA, [3] IBOA, [4] IBOMA, [5] TMCHMA, [6] MMA ; début de l'irradiation à t = 8 secondes.

En présence de monomères acryliques (IBOA, TCDA, CTFA), il apparaît que, les cinétiques de photopolymérisation et les taux de conversion maximums atteints sont plus élevés qu'en présence des monomères méthacryliques (MMA, IBOMA, TMCHMA) (**Figure 1**). De

plus, un temps d'induction est observé avec les monomères méthacryliques. Cette différence de réactivité est expliquée par le type de radicaux formés sur les monomères lors de l'étape propagation. Avec une fonction acrylate, les radicaux formés sur les carbones seront secondaires. En revanche, dans le cas d'un monomère méthacrylique, les radicaux seront tertiaires. Ces derniers étant généralement plus stables que des radicaux secondaires, leur réactivité est donc plus faible. De plus, la présence du groupe méthyle va engendrer un encombrement stérique qui affecte aussi la cinétique de polymérisation. Par conséquent, des polymérisations plus lentes avec des monomères méthacryliques sont généralement observées^{9,10}. En outre, les constantes de vitesse de propagation (k_p) ainsi que les vitesses de polymérisation maximales (R_p) sont habituellement plus faibles sur les méthacrylates que sur les acrylates. Ces différences entre ces constantes ont bien été observées lors des suivis (**annexes Tableau S1**).

Les taux de conversion maximums ne semblent pas dépendre de la nature du monomère acrylique. En revanche, la vitesse de polymérisation est affectée par la viscosité du monomère introduit. Cette influence va être discutée dans la sous-partie suivante.

Dans la suite de cette étude, seuls les monomères acryliques seront étudiés. En effet, lors d'une impression 3D, les temps d'irradiation par couche sont généralement de quelques secondes (5s à 30s). De ce fait, pour qu'une impression 3D soit efficace, il est nécessaire d'utiliser des systèmes photopolymérisables avec des cinétiques de polymérisation élevées. L'objectif sera de déterminer comment les différents constituants d'une résine impactent la réactivité et quelles sont les conditions optimales pour avoir des réactions de polymérisation rapides.

1.2. Influence de la viscosité des monomères acryliques

Il est intéressant de comparer les cinétiques de polymérisation des différents monomères acryliques. En effet, ces derniers possèdent des viscosités variées (**Tableau 1**), pouvant directement affecter la réactivité des résines les contenant. L'influence de la viscosité lorsque la concentration photoamorceur augmente a aussi été étudiée. Pour ce faire, la photopolymérisation en présence des différents monomères acryliques a été suivie pour des fractions croissantes de BAPO. Des cinétiques de réaction ont donc été analysées en RT-FTIR

pour des formulations contenant 10%wt de Flexibloc CS1, ainsi que des concentrations de BAPO comprises entre 0,05%wt et 1%wt dans les différents monomères.

Tableau 1 : Viscosités des monomères acryliques étudiés dans cette partie.

Monomère	CTFA	IBOA	TCDA
Viscosité (mPa.s)	13 mPa.s	7,5 mPa.s	15 mPa.s

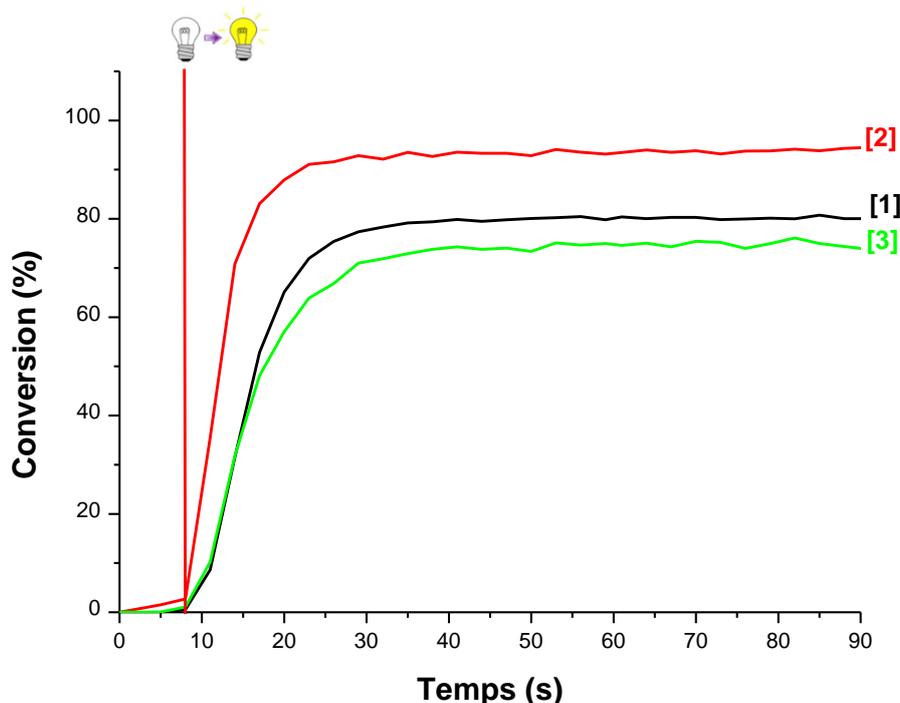


Figure 2 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1 et 0,05%wt de BAPO pour les différents monomères acryliques : [1] CTFA, [2] TCDA, [3] IBOA ; début de l'irradiation à t = 8 secondes.

Pour les résines avec 0,05%wt de BAPO (**Figure 2**), le TCDA donne de meilleures cinétiques de polymérisation que le CTFA et l'IBOA. Le TCDA, ayant la viscosité la plus élevée (15 mPa.s contre 7,5 mPa.s pour l'IBOA et 13 mPa.s pour le CTFA), va être moins affecté par l'inhibition par le dioxygène pour des faibles concentrations en BAPO. En effet, une viscosité plus élevée va permettre de limiter le phénomène de réoxygénation du milieu polymérisable. Par conséquent, l'inhibition par le dioxygène des espèces réactives sera réduite, permettant ainsi de meilleures réactivités des résines^{7,11}. Pour le CTFA, et l'IOBA, les cinétiques de réactions sont très proches. Les $R_p/[M_0] \times 100$ sont respectivement de $5,37 \text{ s}^{-1}$ et $5,15 \text{ s}^{-1}$ pour le CTFA et l'IOBA (avec le TCDA le $R_p/[M_0] \times 100$ était de $9,56 \text{ s}^{-1}$) (**annexes Tableau S2**). Mais, des écarts importants entre les taux de conversion maximums sont observés. Celui-ci augmente lorsque la viscosité est plus élevée. Cela est à nouveau expliqué par l'inhibition par le dioxygène. En effet, pour des viscosités faibles, une quantité plus importante

de radicaux (macro-radicaux ou radicaux amorceurs) seront inhibés par le dioxygène et ne pourront donc pas réagir avec le monomère, entraînant des taux de conversion plus faibles pour les monomères à faible viscosité¹¹. Ces données expliquent aussi le taux de conversion plus élevé atteint avec le TCDA.

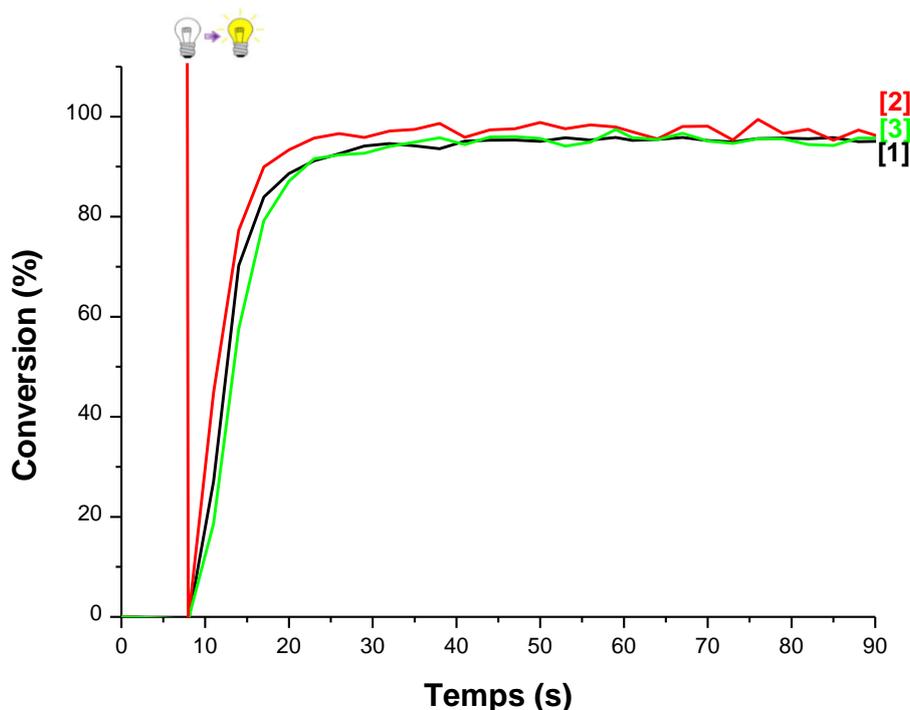


Figure 3 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CSI et 0,1%wt de BAPO pour les différents monomères acryliques : [1] CTFA, [2] TCDA, [3] IBOA ; début de l'irradiation à t = 8 secondes.

Avec 0,1%wt de BAPO dans les résines (**Figure 3**), les différences de réactivités sont très faibles. Dans ces conditions, la quantité de radicaux amorceurs générée après irradiation est suffisante pour rendre l'influence du dioxygène négligeable¹². Par conséquent, la viscosité qui permettait de diminuer l'inhibition par le dioxygène n'a plus d'impact sur la cinétique de réaction.

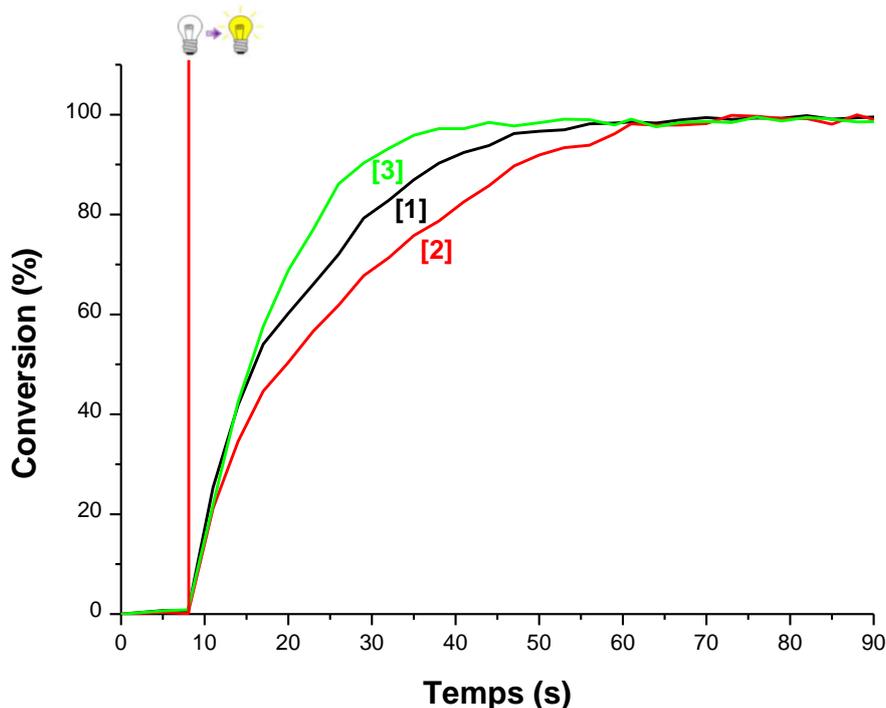


Figure 4 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 10%wt de Flexibloc CSI et 1%wt de BAPO pour les différents monomères acryliques : [1] CTFA, [2] TCDA, [3] IBOA ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

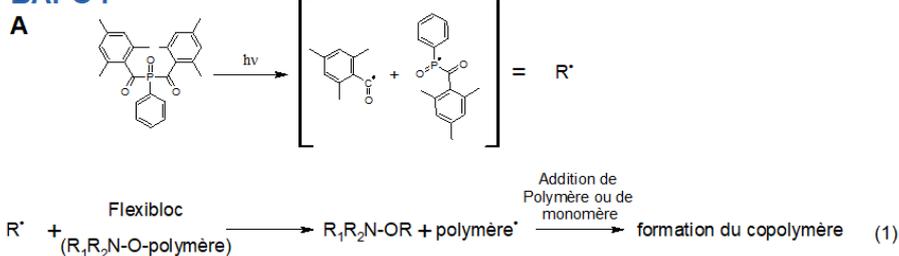
Finalement, en présence de 1% wt de BAPO, les formulations contenant les monomères à viscosité élevée (CTFA et TCDA) sont les moins réactives (**Figure 4**). Avec une concentration importante en BAPO, la quantité de radicaux amorceurs formés lors de l'irradiation va être suffisante pour rendre négligeable l'inhibition des espèces réactives par le dioxygène. De ce fait, la plus forte viscosité des monomères TCDA et CTFA peut entraîner des difficultés de diffusion des macro-radicaux dans la résine. Les polymérisations seront donc plus lentes pour des formulations contenant ces deux monomères. De plus, au cours de la polymérisation, la viscosité du milieu réactionnel va augmenter et provoquer, à partir d'un certain taux de conversion, une baisse dans la cinétique de réaction. Ainsi, une viscosité initiale plus élevée peut engendrer une diminution de cinétique pour des taux de conversion plus faibles et, de ce fait, le taux de conversion maximum sera atteint plus tard¹³. Cette perte de réactivité est mise en évidence par un changement de pente de la courbe. Cette modification de pente est bien visible pour les différents monomères. Cependant, un autre effet va aussi causer une perte de réactivité. Celui-ci n'apparaît que pour des concentrations élevées en photoamorceur : l'effet de filtre interne¹⁴, qui sera détaillé dans une prochaine sous-partie (**2.2**).

2. Influence des photoamorçeurs sur la cinétique de polymérisation

Deux méthodes d'amorçage photochimique des Flexibloc ont été envisagées (**Schéma 3**). Ces deux méthodes ont été les hypothèses de départ de ce travail de thèse. Mais il est à noter que, l'interaction des copolymères Flexibloc avec les photoamorçeurs n'était pas connue. La validité des réactions proposées sera donc discutée par la suite.

La première méthode, utilise le BAPO comme photoamorceur (**Schéma 3A**). Dans ce cas, il est attendu que les radicaux formés après irradiation, amorcent la polymérisation en s'additionnant soit au monomère, soit au Flexibloc, entraînant son ouverture. Ainsi, la polymérisation aurait lieu par réaction directe sur le monomère (**Schéma 3A (2)**), mais aussi sur le macro-amorceur (**Schéma 3A (1)**). Avec l'ITX, du fait de son mode de fonctionnement différent, un autre mécanisme pourrait être attendu (**Schéma 3B**). Ce dernier, étant un photoamorceur de Type II, a besoin d'un co-amorceur pour débiter la photopolymérisation. La réaction attendue est donc la suivante : L'ITX, dans son état excité, transférerait son énergie au Flexibloc, entraînant son ouverture et engendrant la polymérisation (**Schéma 3B (1)**). Par conséquent, le Flexibloc aurait un rôle de co-amorceur. Toutefois, avec ce photoamorceur (ITX), la présence d'hydrogène labile (**D-H**) dans la formulation peut aussi permettre l'amorçage sans Flexibloc (**Schéma 3B (2)**).

BAPO :



OU



ITX :

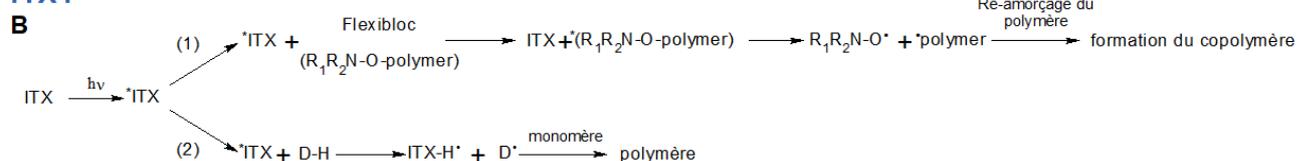


Schéma 3 : Mécanismes proposés pour la polymérisation avec : A) le BAPO et B) l'ITX.

2.1. Influence du type de photoamorçeur

Pour évaluer l'influence du type de photoamorçeur (Type I vs Type II), des photopolymérisations de résines contenant le BAPO ou l'ITX, 25%wt de Flexibloc DS1, 74,9%wt d'IBOA ont été suivies par RT-FTIR. La concentration en photoamorçeur a été fixée à 0,1% (**Figure 5**).

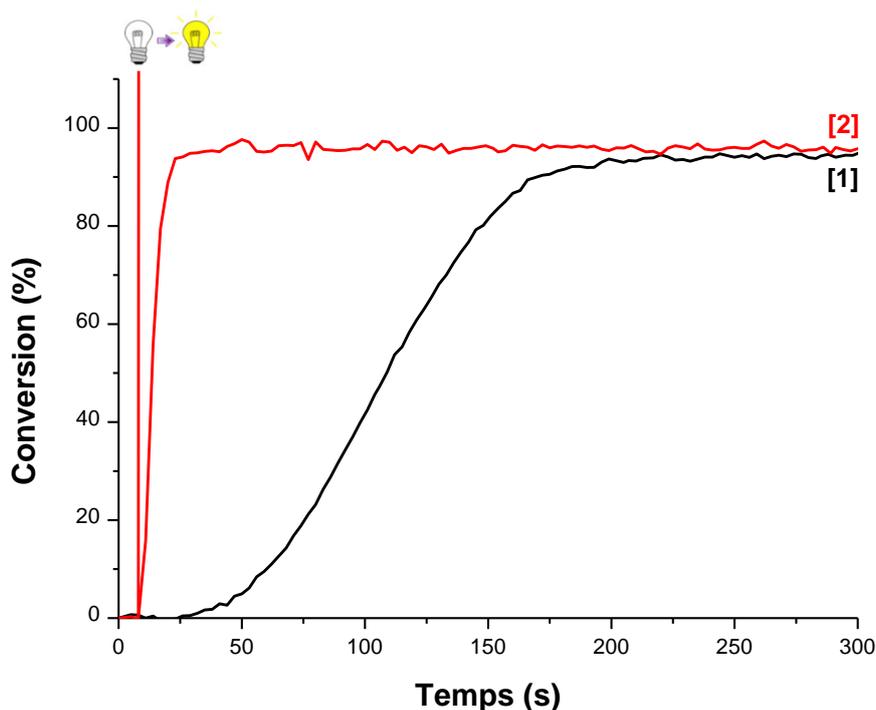


Figure 5 : Suivi RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 25%wt de Flexibloc DS1, 74,9%wt d'IBOA avec 0,1%wt de photoamorçeur : [1] ITX, [2] BAPO ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Avec le BAPO, les cinétiques de polymérisation sont plus favorables qu'avec l'ITX. De plus, avec ce dernier, un temps d'induction est observé avant le début de la polymérisation. Ces différences de cinétique sont liées aux modes d'amorçage des photoamorçeurs. L'ITX a besoin d'un co-amorçeur pour générer les radicaux amorçeurs. Contrairement au BAPO, qui va produire des espèces réactives directement par coupure homolytique d'une de ces liaisons⁷. En outre, il est possible que le Flexibloc ne soit pas un bon co-amorçeur, expliquant en partie la cinétique de polymérisation plus lente observée avec l'ITX. Un autre facteur qui peut entraîner une cinétique plus lente avec l'ITX est l'inhibition par le dioxygène. L'amorçage en présence de photoamorçeur de Type II étant bimoléculaire, il est nettement plus sensible à l'influence du dioxygène que lors de l'utilisation d'un photoamorçeur de Type I, où la création des radicaux amorçeurs est monomoléculaire. De ce fait, il est plus probable qu'un photoamorçeur de Type

Il soit désactivé dans son état excité par le dioxygène avant la création des espèces réactives, qu'un Type I^{11,15}.

2.2. Influence de la quantité de photoamorceur

Il est intéressant d'analyser l'influence de la concentration en photoamorceur sur la réactivité des résines. En variant la quantité de ce réactif, il est possible d'améliorer l'efficacité de polymérisation des résines en rendant certaines influences négatives, telles que l'inhibition par le dioxygène, négligeable¹². Pour ce faire, des formulations avec 25% wt de Flexibloc DS1, dans l'IBOA et une quantité de photoamorceur comprise entre 0,05 %wt et 1%wt ont été étudiées et leurs cinétiques de polymérisation, suivies par RT-FTIR.

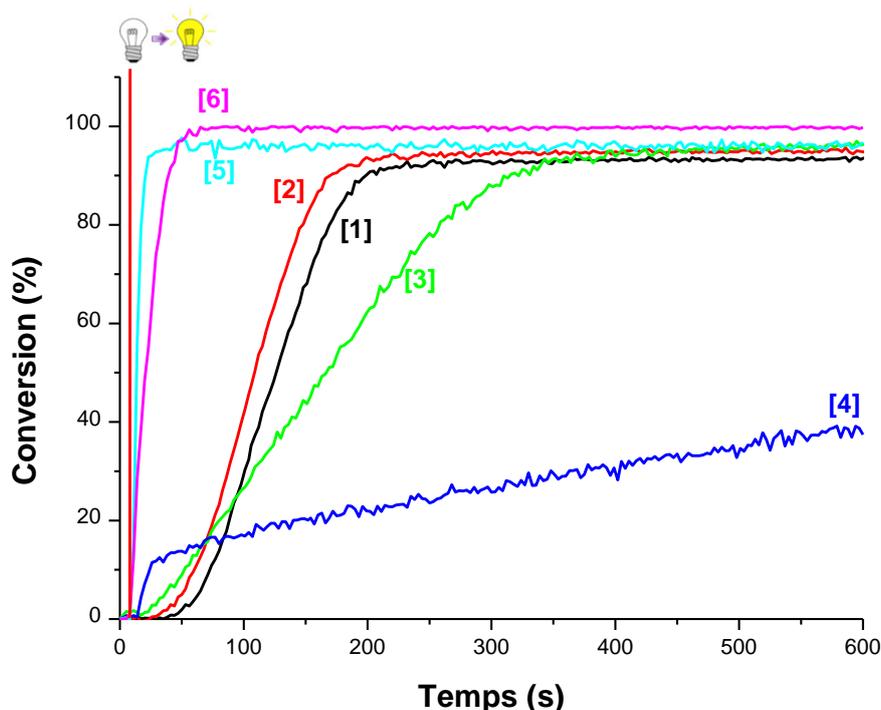


Figure 6 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 25%wt de Flexibloc DS1, dans l'IBOA avec les photoamorceurs : [1] 0,05%wt d'ITX, [2] 0,1%wt d'ITX, [3] 1%wt d'ITX, [4] 0,05%wt de BAPO, [5] 0,1%wt de BAPO, [6] 1%wt de BAPO ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Pour les deux photoamorceurs, de meilleures cinétiques de polymérisation sont observées avec 0,1%wt de photoamorceur que pour des formulations en contenant 0,05%wt. Néanmoins, avec 1%wt de photoamorceur dans l'échantillon, la réactivité est plus faible qu'avec 0,1%wt. Une quantité importante d'amorceur permet de générer plus rapidement des espèces réactives, entraînant une réactivité plus élevée. Mais, il apparaît qu'à partir d'une certaine fraction massique de photoamorceur, la polymérisation est plus lente (**Figure 6**). De

plus, une baisse des R_p et des k_p est aussi observée lorsque la concentration en photoamorceur est passée de 0,1% wt à 1% wt (avec 0,1% wt de BAPO $R_p/[M_0] \times 100 = 8,48 \text{ s}^{-1}$ et $k_p.[P^*] = 0,18 \text{ s}^{-1}$; avec 1% wt de BAPO ; $R_p/[M_0] \times 100 = 3,89 \text{ s}^{-1}$ et $k_p.[P^*] = 0,07 \text{ s}^{-1}$; (**annexes Tableau S3**) avec 0,1%wt d'ITX $R_p/[M_0] \times 100 = 0,82 \text{ s}^{-1}$ et $k_p.[P^*] = 0,01 \text{ s}^{-1}$; avec 1%wt d'ITX $R_p/[M_0] \times 100 = 0,31 \text{ s}^{-1}$ et $k_p.[P^*] = 0,004 \text{ s}^{-1}$ (**annexes Tableau S4**)). Ceci est lié à l'effet de filtre interne causé par le BAPO et l'ITX¹⁴. En effet, ces molécules absorbent fortement la lumière. Ainsi, en augmentant leurs concentrations, l'absorption de la lumière dans l'échantillon va être plus élevée et donc l'irradiation des zones les plus profondes de l'échantillon sera plus compliquée, provoquant une baisse de la cinétique de photopolymérisation. Cet effet de filtre interne peut être mis en évidence grâce à la loi de Beer-Lambert. Il est généralement admis qu'au-delà d'une absorbance de 2 dans un échantillon, l'effet de filtre interne sera très marqué. Le coefficient d'extinction molaire à 405nm ($\epsilon_{405\text{nm}}$) étant connu pour les deux photoamorceurs, il est possible de remonter à l'absorbance de l'échantillon ($\epsilon_{405\text{nm}} = 500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le BAPO ; $\epsilon_{405\text{nm}} = 2000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour l'ITX^{16,17}). Pour un échantillon de 2mm d'épaisseur, contenant 1%wt de BAPO, l'absorbance est de 2,4, tandis qu'avec 1%wt d'ITX l'absorbance est de 15. Ainsi, les réactivités plus faibles, des systèmes avec 1%wt de photoamorceur, sont bien liées à l'effet de filtre interne.

Avec l'ITX, l'augmentation de la quantité de photoamorceur dans la résine n'a que très peu d'impact sur la photopolymérisation. En effet, les R_p avec 0,1%wt et 0,05%wt d'ITX sont comparables. ($R_p/[M_0] \times 100$ avec 0,1%wt d'ITX = $0,82 \text{ s}^{-1}$; $R_p/[M_0] \times 100$ avec 0,05%wt d'ITX = $0,73 \text{ s}^{-1}$). Cependant, pour la formulation contenant 1%wt d'ITX la polymérisation est plus lente ($R_p/[M_0] \times 100 = 0,31 \text{ s}^{-1}$) à cause de l'effet de filtre interne lié à la concentration en photoamorceur, comme cela a été expliqué précédemment. En s'intéressant aux taux de conversion maximums atteints, ces derniers ne sont pas très affectés par la quantité de photoamorceur, et restent relativement équivalents : 94% avec 1%wt et 0,1% d'ITX et 93% avec 0,05%wt d'ITX. Un autre aspect de la polymérisation qui est impacté par l'augmentation de la concentration en amorceur est le temps d'induction. En effet, celui-ci diminue lorsque la quantité de photoamorceur augmente. Ce temps d'induction est causé par l'inhibition par le dioxygène. Pour des résines avec des concentrations élevées en ITX, une quantité importante d'espèces réactives va être produite plus rapidement lors de l'irradiation, permettant de consommer le dioxygène plus vite. De ce fait, le temps d'induction sera plus court que pour des quantités élevées en photoamorceur. Le faible impact de la fraction massique d'ITX sur la réactivité des résines semble indiquer que le Flexibloc a un rôle assez négligeable comme co-

amorceur. L'ouverture de ce dernier par transfert d'énergie paraît très peu favorable. L'amorçage par arrachement d'hydrogène (H- labile) semble assez important avec ITX. Cette réaction sera discutée dans une sous-partie suivante en utilisant un polyacrylate de butyle sans fonctions réactives pour analyser l'influence de la viscosité et des Flexibloc.

3. Influence du dioxygène

Dans le but de caractériser l'influence du dioxygène, les cinétiques de photopolymérisation sous air et en laminé ont été comparées. La polymérisation en laminé consiste à couvrir la surface de la résine avec un film de polypropylène. Ainsi, il est possible de limiter la présence de dioxygène à la surface de la formulation et surtout, son retour lors de la photopolymérisation. Ces comparaisons ont été faites pour des résines contenant 25% wt de Flexibloc DS1, et des concentrations variant de 0,05% wt à 1% wt pour les deux photoamorceurs, dans l'IBOA.

3.1. Avec le BAPO

Pour les concentrations élevées en BAPO (0,1% wt et 1% wt), il apparaît que la cinétique de réaction et les taux de conversion maximums ne sont pas impactés par le mode de polymérisation. Des concentrations élevées en photoamorceurs permettent de générer rapidement une quantité importante d'espèces réactives, entraînant une consommation rapide du dioxygène présent dans le milieu photopolymérisable. Ainsi, le phénomène d'inhibition par le dioxygène peut être réduit¹². Avec 0,05% wt de photoamorceur, le taux de conversion atteint est plus bas lorsque la polymérisation est réalisée sous air. Cela montre bien qu'une partie des radicaux est inhibée par le dioxygène. Mais cette inhibition est limitée et n'est qu'observée pour les faibles quantités de BAPO (**Figure 7**).

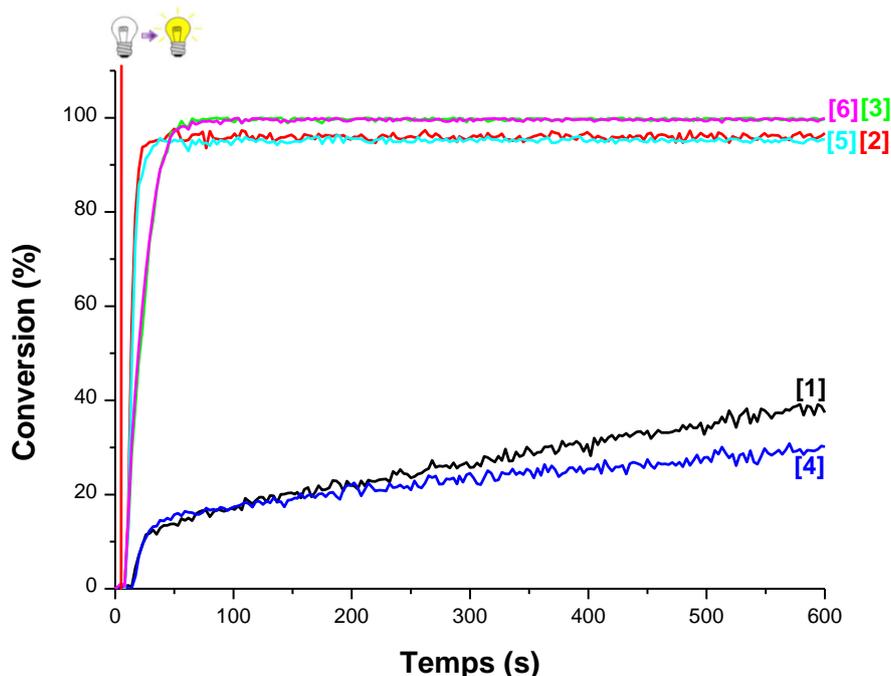


Figure 7 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation de résines contenant 25%wt de Flexibloc DS1, 74,9%wt d'IBOA avec le BAPO sous air et en laminé : [1] 0,05%wt de BAPO en laminé, [2] 0,1%wt de BAPO en laminé, [3] 1%wt de BAPO en laminé, [4] 0,05%wt de BAPO sous air, [5] 0,1%wt de BAPO sous air, [6] 1%wt de BAPO sous air ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

3.2. Avec l'ITX

Avec ITX, les photopolymérisations des résines contenant 0,05%wt et 1%wt du photoamorceur sont plus lentes lorsque la réaction est faite sous air. Avec 0,1%wt d'ITX, les conditions de réaction n'ont pas d'impact sur la cinétique (**Figure 8**). Il est à noter, que les taux de conversion finaux sont identiques pour les polymérisations sous air et en laminé. La différence de cinétique de réaction entre les deux conditions, pour la formulation contenant 0,05%wt de photoamorceur s'explique par la diffusion du dioxygène. En laminé, la diffusion du dioxygène dans le milieu réactif sera nettement plus faible que lorsque la polymérisation est faite sous air. En effet, en laminé, seul le dioxygène présent dans la résine au début de la polymérisation aura un impact. Alors que sous air, la diffusion du dioxygène dans le milieu se fera durant toute la réaction. Par conséquent, une quantité d'espèces réactives plus importante sera inhibée. Cette différence de cinétique n'étant pas observée avec 0,1%wt d'amorceur, cela semble indiquer que cette quantité d'ITX est suffisante pour rendre l'inhibition par le dioxygène négligeable. En revanche, avec 1%wt de photoamorceur la cinétique est à nouveau impactée

par les conditions de réaction. Il est possible que l'inhibition par le dioxygène, couplée à l'effet de filtre interne (**voir sous-partie 2.2**), entraînent cette perte de réactivité.

Avec 0,05%wt et 0,1%wt d'amorceur, un temps d'induction est présent avant le début de la polymérisation, pour les deux conditions de réaction. Celui-ci n'apparaît plus lorsque la concentration en ITX est de 1%wt. De ce fait, le temps d'induction est lié à la consommation par les radicaux amorceurs du dioxygène contenu dans la résine. Avec une concentration élevée d'ITX, la polymérisation est amorcée dès que la résine est irradiée. Ainsi, la quantité d'espèces réactives générées est suffisante pour consommer rapidement le dioxygène et permettre à la polymérisation de commencer directement.

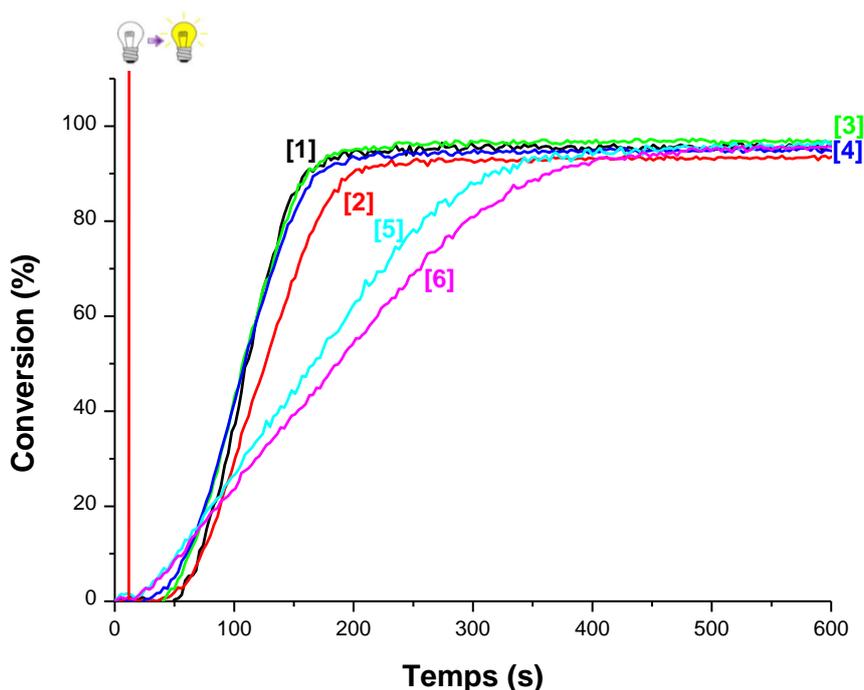


Figure 8 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation de résines contenant 25%wt de Flexibloc DSI, 74,9%wt d'IBOA avec l'ITX sous air et en laminé : [1] 0,05%wt d'ITX en laminé, [2] 0,05%wt d'ITX sous air, [3] 0,1%wt d'ITX en laminé, [4] 0,1%wt d'ITX sous air, [5] 1%wt d'ITX en laminé, [6] 1%wt d'ITX sous air ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

3.3. Sans Flexibloc

Des suivis RT-FTIR ont également été réalisés pour des formulations à base d'IBOA et des photoamorceurs, mais sans le macro-amorceur, pour que la viscosité induite par celui-ci n'impacte pas la réactivité.

Avec le BAPO, les cinétiques de polymérisation pour toutes les formulations sont plus lentes lorsque la polymérisation est réalisée sous air (**Figure 9**). Les écarts entre les R_p et les k_p (**annexes Tableau S5**) entre les deux modes de photopolymérisation sont relativement élevés, montrant l'importance du phénomène d'inhibition par le dioxygène. De plus, les différences de cinétiques entre les polymérisations sous air et en laminé sont nettement plus marquées que pour les photopolymérisations réalisées en présence de Flexibloc (**sous-partie 3.1**). Par conséquent, l'augmentation de la viscosité, suite à l'introduction des Flexibloc, permet de réduire le phénomène de réoxygénation^{7,12}, et ainsi de diminuer l'impact de l'inhibition par le dioxygène sur la réactivité des formulations.

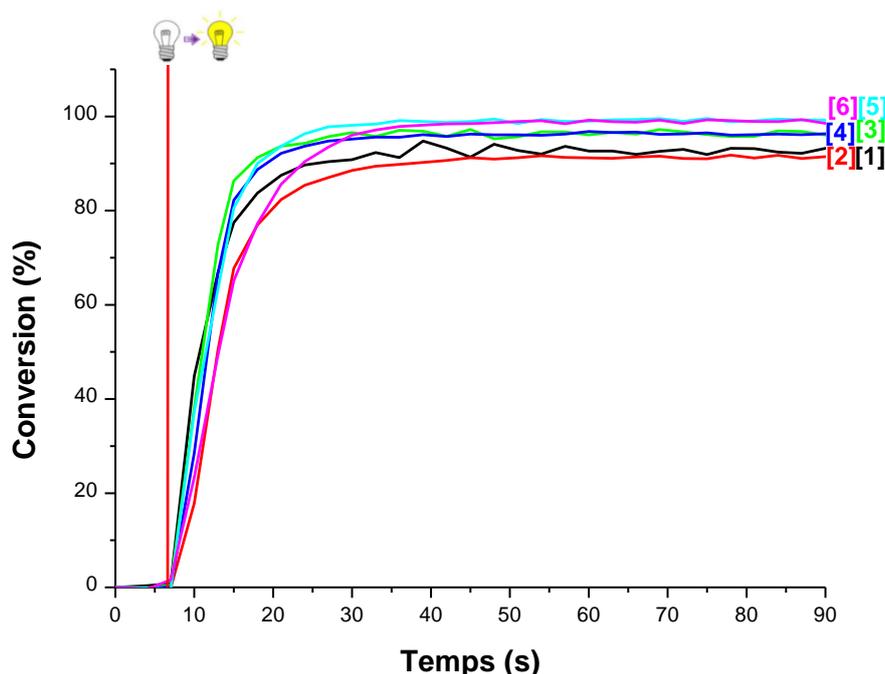


Figure 9 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation de résines contenant de l'IBOA avec le BAPO sous air et en laminé : [1] 0,05%wt de BAPO en laminé, [2] 0,1%wt de BAPO en laminé, [3] 1%wt de BAPO en laminé, [4] 0,05%wt de BAPO sous air, [5] 0,1%wt de BAPO sous air, [6] 1%wt de BAPO sous air ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Pour les résines contenant l'ITX, l'influence du dioxygène est nettement plus marquée. De façon générale, un temps d'induction est observé lorsque la réaction est réalisée sous air (**Figure 10**). De plus, avec 0,05%wt et 0,1%wt de photoamorceur, la cinétique de polymérisation est plus favorable et les taux de conversions atteints sont plus hauts lorsque la polymérisation est faite en laminée. Ces résultats montrent bien l'influence importante du dioxygène pour ce photoamorceur.

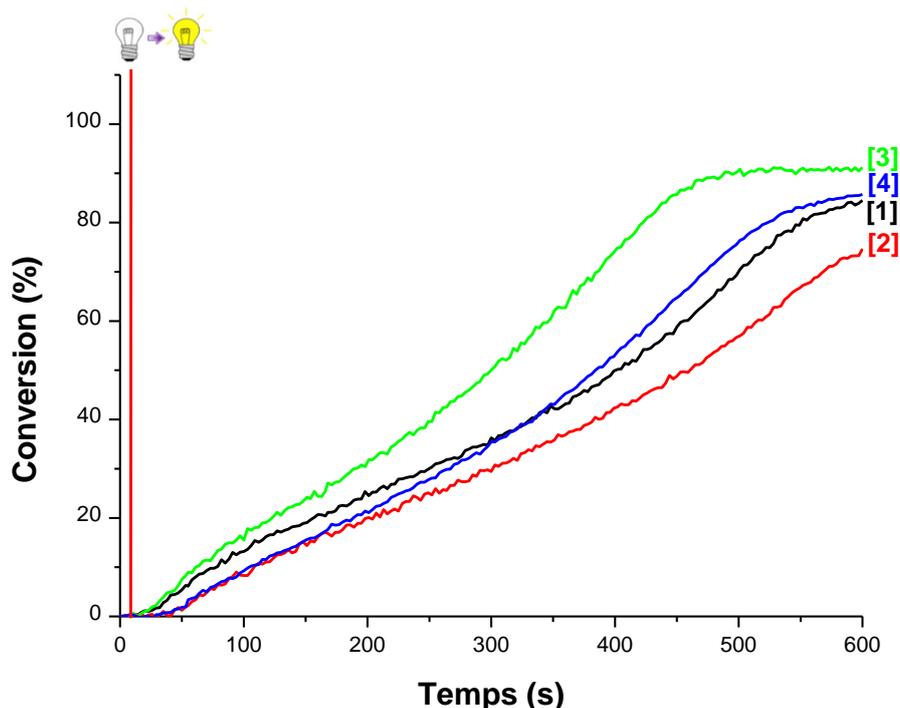


Figure 10 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation de résines contenant l'IBOA avec l'ITX sous air et en laminé : [1] 0,05%wt d'ITX en laminé, [2] 0,05%wt d'ITX sous air, [3] 0,1%wt d'ITX en laminé, [4] 0,1%wt d'ITX sous air ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

4. Influence du type de Flexibloc

Le composant primordial des formulations dans le cas du procédé PIMPS est le macro-amorceur^{18,19}. En effet, celui-ci va permettre de générer la nanostructuration dans les matériaux, s'il réamorce la polymérisation avec les autres monomères présents dans la formulation (**Schéma 4**). Dans cette partie l'objectif a été de caractériser l'influence de différents macro-amorceurs sur les cinétiques de photopolymérisation. Ces caractérisations ont été menées pour les deux photoamorceurs étudiés précédemment : l'ITX et le BAPO.

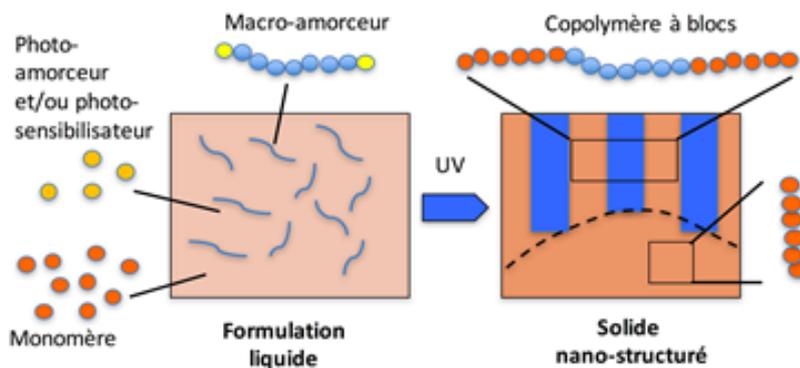


Schéma 4 : Principe du procédé PIMPS par photopolymérisation.

4.1. Avec le BAPO

Des polymérisations ont été réalisées pour des résines contenant 10%wt des différents Flexibloc (D1 : difonctionnel ; $M_n=19\ 100\text{g.mol}^{-1}$, DS1 : difonctionnel ; $M_n=38\ 700\text{ g.mol}^{-1}$, CS1 trifonctionnel ; $M_n\ 119\ 500\text{ g.mol}^{-1}$; **annexes Figures S1-S3**) 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO. Les différents Flexibloc sont fonctionnalisés avec la même alcoxyamine de type SG-1. En s'intéressant aux suivis RT-FTIR, il apparaît qu'avec les Flexibloc DS1 et CS1 les cinétiques de polymérisation (R_p et k_p ; **annexes Tableau S6**) sont légèrement plus lentes qu'avec le Flexibloc D1 (**Figure 11**). En revanche, les taux de conversion maximums ne sont pas impactés par la structure du Flexibloc introduit. Ces différences de réactivité peuvent être expliquées par la viscosité des formulations. En effet, l'introduction de copolymères avec des M_n élevées dans une formulation va entraîner une augmentation de la viscosité. Avec les trois Flexibloc utilisés, la viscosité la plus haute est celle des systèmes contenant le CS1, suivie de celle à base de DS1 et la viscosité la plus basse est obtenue avec le D1. Comme cela a été décrit dans la sous-partie précédente (**3.1-3.3**), une viscosité importante va réduire l'inhibition par le dioxygène. Toutefois, la forte viscosité d'un système peut aussi être à l'origine de la faible réactivité de ce dernier, à cause d'une diffusion plus difficile des espèces réactives dans le milieu réactionnel¹³. Par conséquent, la plus forte viscosité des formulations avec les Flexibloc DS1 et CS1, en comparaison de celle avec le D1, peut expliquer les cinétiques de réaction plus lentes de ces deux systèmes par rapport à celle de la résine contenant le D1.

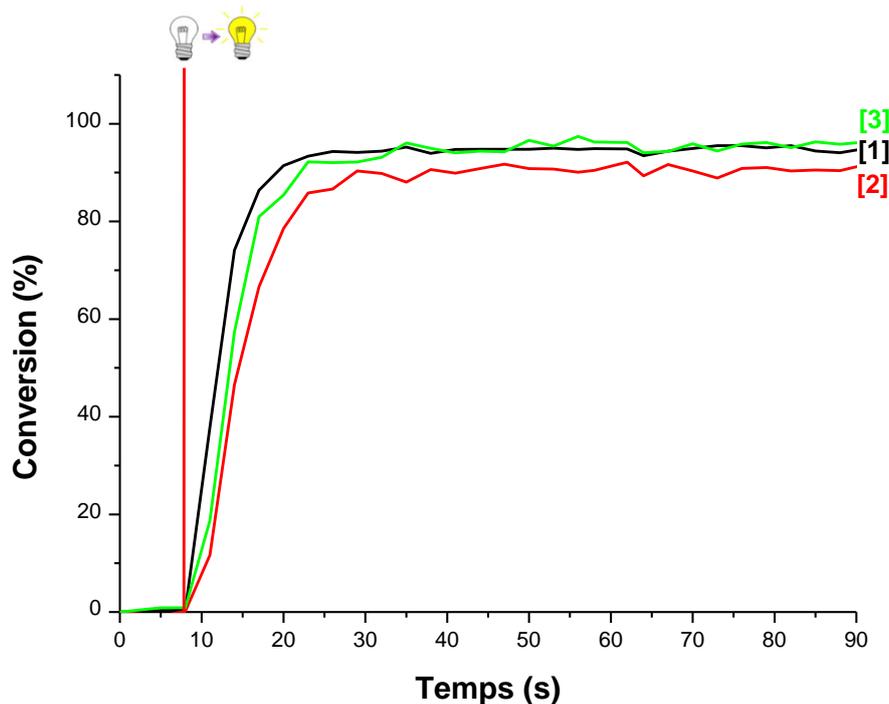


Figure 11 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 89,9%wt d'IBOA avec 0,1%wt de BAPO et 10%wt des différents Flexibloc : [1] D1, [2] DS1, [3] CS1 ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

4.2. Avec l'ITX

Pour évaluer l'impact du type de Flexibloc dans le cas de l'ITX, les photopolymérisations de formulations avec 10%wt de Flexibloc (DS1 ou D1) 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt d'ITX ont été étudiées par RT-FTIR. Il apparaît que la réactivité de la résine contenant le Flexibloc DS1 est nettement plus élevée que celle avec le D1 (**Figure 12**). Cette baisse de réactivité est principalement expliquée par la viscosité plus faible des formulations avec le D1. En effet, les chaînes de Flexibloc D1 étant beaucoup plus courtes que celles du DS1, (pour le D1 $M_n=19\ 100\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; DS1 $M_n=38\ 700\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) la viscosité de ces résines sera donc plus basse. De plus, la photopolymérisation avec l'ITX est très sensible à la présence de dioxygène. Ce dernier va fortement diffuser dans le cas d'une résine à basse viscosité, et va grandement réduire la cinétique de polymérisation, comme observé lors des suivis.

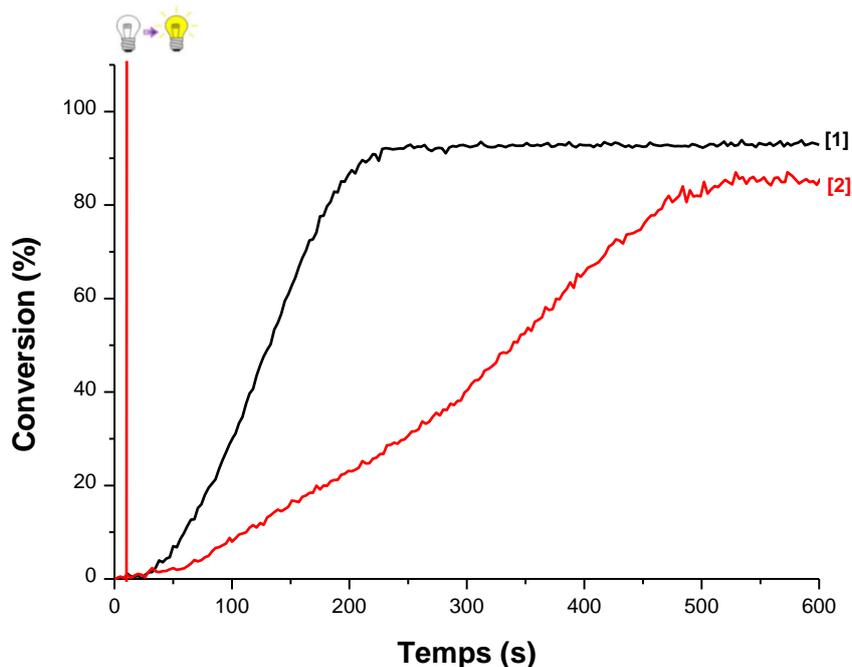


Figure 12 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air de résines contenant 89,9%wt d'IBOA avec 0,1%wt d'ITX et 10%wt des différents Flexibloc : [1] DS1, [2] D1 ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

4.3. Opacité des échantillons

Pour les deux photoamorceurs, il est intéressant de comparer l'aspect des polymères obtenus avec les différents Flexibloc. En fonction de l'opacité des échantillons, il est possible d'avoir une première idée de la microstructuration. Lorsqu'il y a une macro-séparation de phases entre les polymères constituant l'échantillon, celui-ci sera généralement opaque. Tandis que si une nano-séparation de phases est obtenue, le polymère sera transparent²⁰. Il est à noter que les résines utilisées pour les polymérisations sont transparentes et ne sont pas colorées pour les deux photoamorceurs. Avec le BAPO (**Figure 13**), l'opacité des échantillons augmente lorsque la taille des chaînes du macro-amorceur diminue. Cela semble indiquer que la microstructuration dans le matériau dépend du Flexibloc utilisé. Pour le polymère à base de D1, du fait que l'échantillon soit opaque, il est possible qu'il y ait une macro-séparation de phases entre le polyIBOA et le Flexibloc. De plus, l'indice de réfraction n de l'homopoly-IBOA ($n=1,50$) est différent de celui du Flexibloc D1 ($n=1,46$)²¹, rendant la diffusion de la lumière entre les microdomaines de polyIBOA et de Flexibloc prépondérante. Avec le DS1 et le CS1, les échantillons étant respectivement troubles et transparents, la séparation de phases peut se faire à des échelles plus petites (nanométriques). Néanmoins, l'indice de réfraction des polymères constituant l'échantillon peut aussi expliquer leurs aspects. Le polyIBOA possède

un indice de réfraction ($n=1,50$) similaire à celui des Flexibloc DS1 et CS1 étant des copolymères d'acrylate de n-butyle-co-styrène ($n=1,49$)^{22,23}. De ce fait, la taille des domaines n'aura qu'un faible impact sur la diffusion de la lumière.

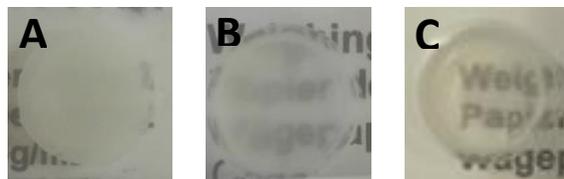


Figure 13 : Photos d'échantillons polymérisés contenant 89,9%wt d'IBOA, 0,1%wt de BAPO et 10%wt de Flexibloc : A) D1 ; B) DS1 ; C) CS1.

Avec l'ITX, le même phénomène est observé : les échantillons à base de Flexibloc D1 sont opaques tandis que ceux contenant du DS1 sont troubles (**Figure 14**). A nouveau, la microstructuration des polymères peut expliquer l'aspect des échantillons. La coloration jaune des deux échantillons est liée à la formation d'un produit de photodégradation de l'ITX.

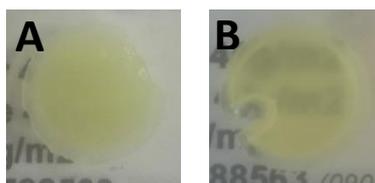


Figure 14 : Photos d'échantillons polymérisés contenant 89,9%wt d'IBOA, 0,1%wt d'ITX et 10%wt de Flexibloc : A) D1 ; B) DS1.

Dans le chapitre suivant, consacré aux caractérisations, des analyses AFM de certains échantillons seront réalisées dans le but de déterminer la taille des domaines constituant les polymères.

5. Influence de la quantité de Flexibloc

L'influence de la concentration en macro-amorceur sur la cinétique a été évaluée. Dans ce but, les cinétiques de polymérisation des formulations contenant des quantités de Flexibloc DS1 variant entre 10%wt et 60%wt, dans l'IBOA ont été étudiées en RT-FITR. Ces analyses ont été réalisées pour les deux photoamorceurs (ITX et BAPO) avec une concentration fixée à 0,1%wt. Comme références, les polymérisations d'échantillons ne contenant que de l'IBOA et les photoamorceurs ont aussi été suivies.

5.1. Avec le BAPO

Il a été observé que la concentration en Flexibloc affecte la cinétique de photopolymérisation (**Figure 15**). En effet, la vitesse de réaction diminue avec l'augmentation de la fraction massique en macro-amorceur introduite dans les formulations (**annexes Tableau S7**). De plus, les taux de conversion atteints varient aussi en fonction de la concentration en macro-amorceur. Cependant, avec 25%wt de Flexibloc DS1, la réactivité est meilleure qu'avec 10% wt. Le premier facteur limitant la cinétique est lié à la baisse de concentration en monomère acrylique, qui va entraîner un amorçage et une propagation de la polymérisation plus lente, impactant négativement la réactivité des résines²⁴. Cette perte d'efficacité avec l'augmentation de la quantité de Flexibloc DS1 peut aussi être engendrée par l'augmentation de la viscosité. Le Flexibloc DS1 ayant une taille de chaîne relativement importante, son ajout dans la résine entraîne une hausse de la viscosité, qui va ralentir la diffusion des espèces réactives pendant la polymérisation, et ainsi entraîner une diminution de la cinétique. Cette augmentation de la viscosité peut aussi expliquer la réactivité légèrement supérieure de la résine contenant 25% wt de macro-amorceur. Pour cette résine, il est possible que la viscosité soit suffisante pour limiter la diffusion du dioxygène dans le milieu, mais qu'elle reste assez faible pour ne pas empêcher la bonne diffusion des radicaux amorceurs lors de la polymérisation. Avec 60% wt de Flexibloc DS1, le taux de conversion maximum plus faible est expliqué par la viscosité importante de la résine. En effet, pour des viscosités élevées, le phénomène d'occlusion va survenir plus vite, entraînant une diminution des taux de conversion maximums.

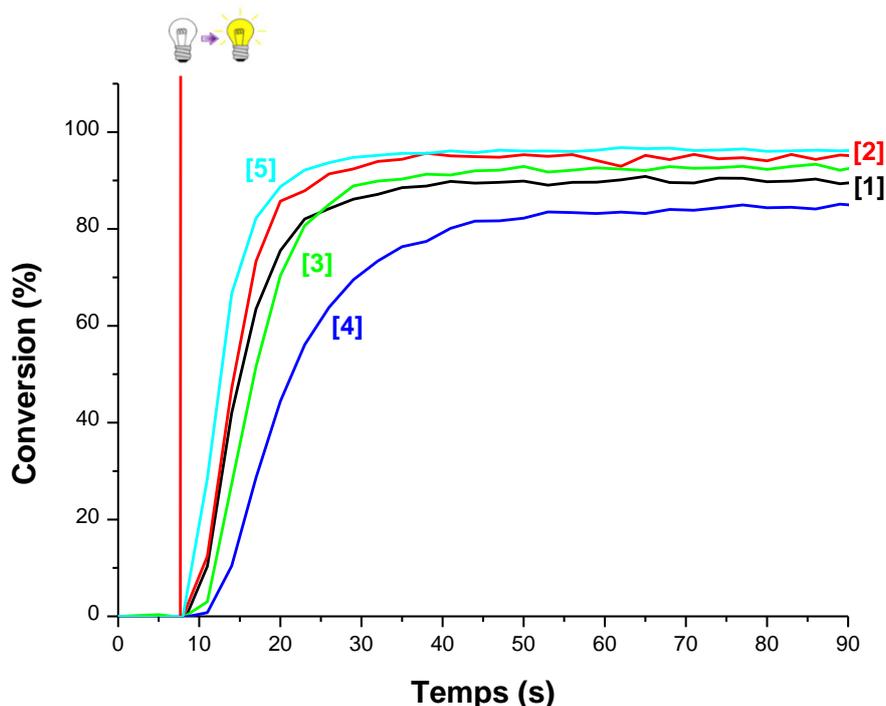


Figure 15 : Suivis RT-FTIR des polymérisations sous air, pour des résines contenant des fractions massiques variables de Flexibloc DS1 et d'IBOA en présence de 0,1%wt de BAPO [1] 10%wt de DS1, [2] 25%wt de DS1, [3] 40%wt de DS1, [4] 60%wt de DS1, [5] 99%wt d'IBOA ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

5.2. Avec l'ITX

Avec l'ITX, une amélioration de la cinétique de réaction est observée lorsque la fraction massique de macro-amorceur est augmentée de 10% wt à 40% wt. Avec 60%wt de Flexibloc DS1, la cinétique de réaction est moins favorable que celle de la résine en contenant 25% wt. Pour la formulation avec l'IBOA seul, la polymérisation est beaucoup plus lente qu'en présence du macro-amorceur (**Figure 16 et annexes Tableau S8**). Ainsi, le Flexibloc permet d'améliorer la réactivité des résines. Cette meilleure réactivité pourrait être expliquée par deux facteurs.

Dans un premier temps, par l'augmentation de la viscosité, induite par l'ajout de Flexibloc. Comme cela a été discuté précédemment, l'augmentation de la viscosité permet de limiter la diffusion du dioxygène et donc de réduire l'inhibition des radicaux amorceurs. Ainsi, de meilleures réactivités peuvent être obtenues. Une viscosité plus élevée peut aussi engendrer une diminution des cinétiques de polymérisation, en rendant la diffusion des espèces réactives plus difficile. Ce comportement est observé avec la résine contenant 60%wt de Flexibloc DS1, où la polymérisation est plus lente qu'avec 40%wt et 25%wt de macro-amorceur.

L'autre facteur pouvant expliquer l'amélioration des cinétiques de polymérisation, lorsque la concentration de Flexibloc DS1 augmente, est lié au fonctionnement de la photopolymérisation avec l'ITX. Comme cela a déjà été précisé, ce photoamorceur a besoin d'un co-amorceur pour que la polymérisation soit efficace. Le Flexibloc, ayant théoriquement ce rôle, augmenter sa concentration dans les résines, permet d'accélérer l'étape d'amorçage. De plus, la perte de réactivité de la résine contenant 60%wt du macro-amorceur peut aussi être expliquée par la méthode d'amorçage. Lorsqu'une concentration d'alcoxyamine importante est présente dans la résine, beaucoup de réactions de combinaisons entre les macro-radicaux en croissances et les nitroxides SG-1 peuvent avoir lieu. Il est possible que ces réactions de combinaisons provoquent une diminution de la réactivité.

Au vu de ces résultats, le Flexibloc semble bien se comporter comme un co-amorceur. Cependant, il est possible que la bonne réactivité engendrée par l'ajout de Flexibloc, ne soit que liée à l'augmentation de la viscosité qui permet de réduire la réoxygénation du milieu photopolymérisable et ainsi de réduire l'inhibition par le dioxygène¹¹. Pour discuter de cette hypothèse, des polymérisations en présence d'un poly-butyle acrylate (PBA) non réactif seront réalisées dans la **sous-partie 6** et comparées aux résultats obtenus avec le Flexibloc.

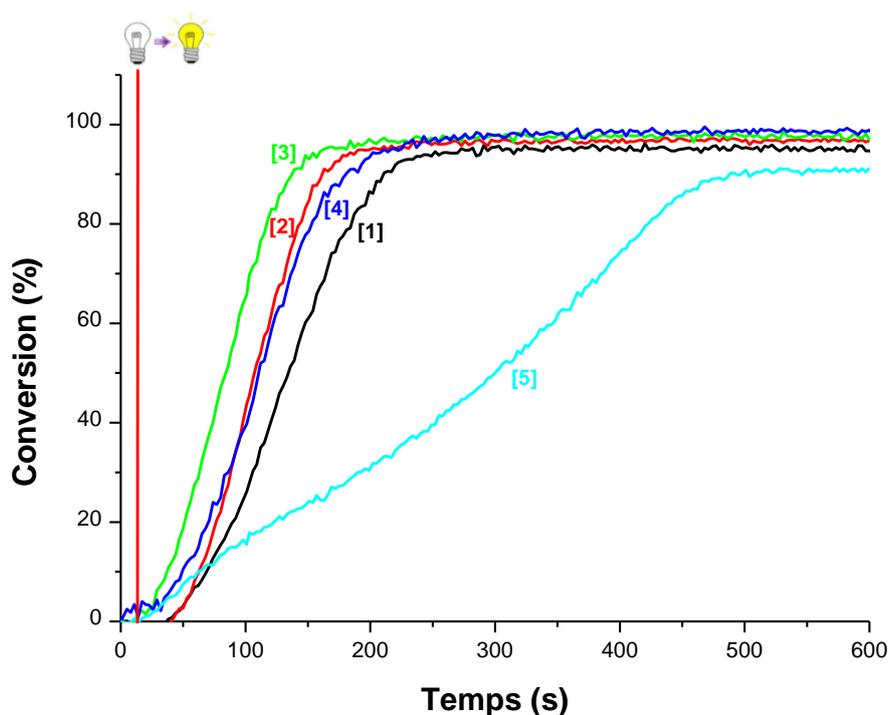


Figure 16 : Suivis RT-FTIR des polymérisations sous air, pour des résines contenant des fractions massiques variables de Flexibloc DS1 et d'IBOA en présence de 0,1%wt d'ITX [1] 10%wt de DS1, [2] 25%wt de DS1, [3] 40%wt de DS1, [4] 60%wt de DS1. [5] 0,1%wt d'ITX dans l'IBOA ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Pour avoir une première idée de la nano/microstructuration, il est à nouveau intéressant de comparer l'aspect des échantillons polymérisés pour les différentes concentrations en Flexibloc DS1 (**Figure 17**). Lorsque la quantité de macro-amorceur augmente, les polymères deviennent plus transparents. Ce phénomène est observable pour les deux photoamorceurs. De ce fait, il est possible que la structuration dans les polymères, soit impactée par la fraction massique de Flexibloc. Toutefois, il est probable que la transparence des polymères trouve son origine dans la faible différence entre les indices de réfraction du polyIBOA ($n=1,50$) et du Flexibloc DS1 ($n=1,49$)²². Pour vérifier si une nanostructure est formée, il est donc nécessaire de réaliser des analyses AFM (**Chapitre 2 dédié aux caractérisations**).

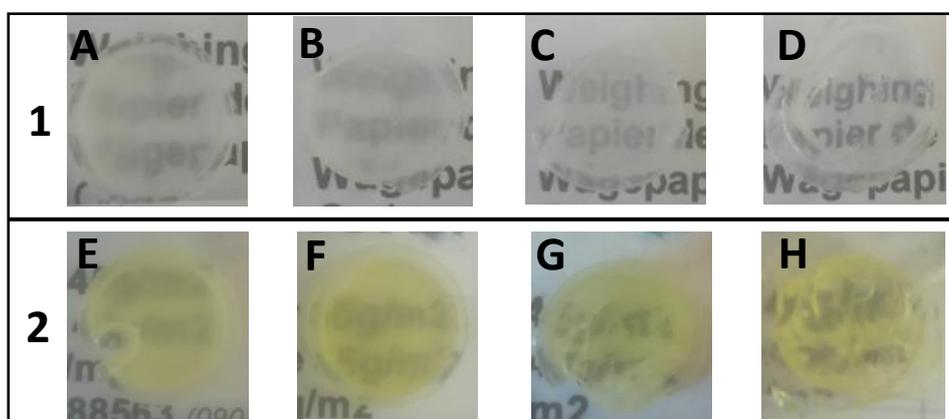


Figure 17 : Photos des polymères obtenus pour des fractions massiques variables de Flexibloc DS1 et d'IBOA en présence [1] de 0,1%wt de BAPO : A) 10%wt de DS1, B) 25%wt de DS1, C) 40%wt de DS1, D) 60%wt de DS1 ; et [2] de 0,1 d'ITX : E) 10%wt de DS1, F) 25%wt de DS1, G) 40%wt de DS1, H) 60%wt de DS1.

6. Influence de l'introduction d'un homopolymère non réactif

6.1. Avec le BAPO

Pour discuter de l'influence de la viscosité sur la cinétique, dans le cas du BAPO, des polymérisations de résines contenant un poly acrylate de butyle (PBA) non réactif, à la place du Flexibloc, ont été réalisées. L'homopolymère choisi avait une taille de chaîne comparable à celle du Flexibloc DS1 ($PBA M_n = 40\ 200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour que la viscosité des résines contenant les deux polymères soit comparable. Ainsi, les cinétiques de polymérisation des résines avec le PBA, dans le CTFA, avec 0,05%wt de BAPO ont été caractérisées par RT-FTIR. Ensuite, les résultats obtenus ont été comparés à ceux de formulation à base de Flexibloc DS1 pour le même monomère (**Figure 18 et annexes Tableau S9**).

Pour le PBA et le Flexibloc DS1, des réactivités plus favorables sont observées suite à l'augmentation de la concentration de ces deux composés dans les formulations. Ces meilleures cinétiques de polymérisation sont principalement expliquées par la diminution de l'inhibition par le dioxygène, causée par l'augmentation de la viscosité, comme abordé précédemment. Toutefois, la réactivité des résines avec le Flexibloc DS1 est plus faible que celles en présence de PBA. Il est possible que des réactions de combinaisons entre des nitroxides, en équilibre dans le milieu, et des radicaux propageants soient à l'origine de cette baisse de réactivité. Finalement, les écarts de réactivités étant faibles, il est difficile de conclure sur le rôle du Flexibloc en présence de BAPO, et donc de valider le mécanisme réactionnel proposé dans le **schéma 3A**. D'autres analyses seront nécessaires pour déterminer l'influence du Flexibloc.

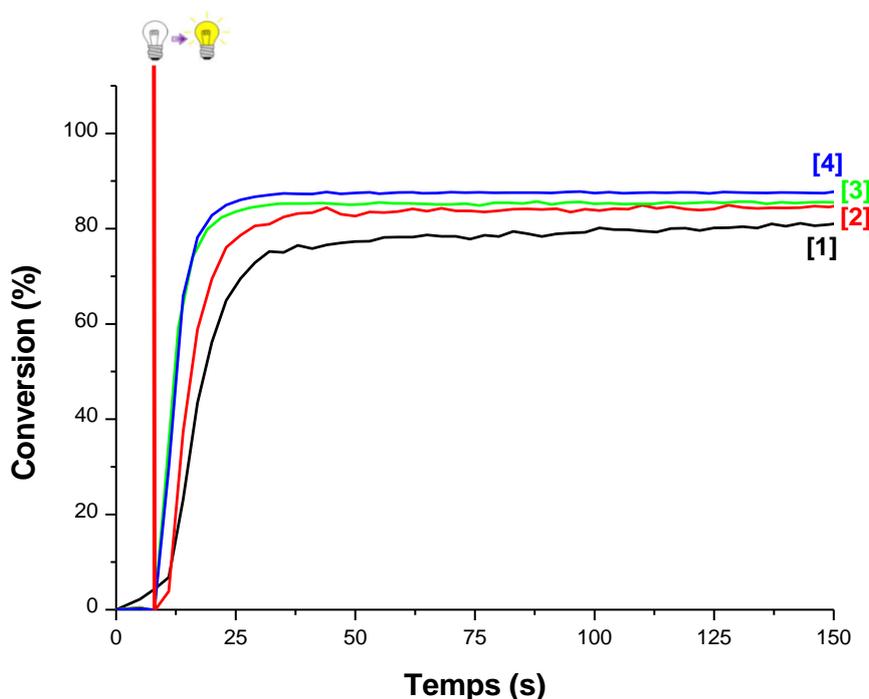


Figure 18 : Suivis RT-FTIR des polymérisations sous air pour des résines contenant des fractions massiques variables de Flexibloc, de PBA et de CTFA en présence de 0,05%wt de BAPO : [1] 10%wt de Flexibloc DS1, [2] 25%wt de Flexibloc DS1, [3] 10%wt de PBA, [4] 25%wt de PBA ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

6.2. Avec ITX

L'impact de la viscosité sur la cinétique de polymérisation a aussi été analysé dans le cas de systèmes contenant l'ITX comme photoamorceur (**Figure 19**). Pour ce faire, les cinétiques de polymérisation des résines avec le même PBA que précédemment, dans l'IBOA avec 0,1%wt d'ITX ont été caractérisées par RT-FTIR. Dans ce cas, un rôle de co-amorceur du

PBA ne peut être attendu, celui-ci ne possédant pas de fonctions alcoxyamines clivables. Pour les polymérisations en présence de PBA, la réactivité est aussi améliorée lorsque la fraction de l'homopolymère augmente. Ce phénomène avait déjà été observé précédemment dans le cas des formulations avec du Flexibloc DS1 et de l'ITX (**sous-partie 5.2**). Par conséquent, l'augmentation des cinétiques de réaction est en partie expliquée par la diminution de l'inhibition par le dioxygène, liée à l'augmentation de la viscosité. Cependant, en comparant les courbes obtenues avec le PBA à celles avec le Flexibloc, il apparaît que les cinétiques de polymérisation sont meilleures avec le macro-amorceur. Finalement, le Flexibloc n'affecterait pas uniquement la viscosité. Il est probable que ce dernier ait bien un rôle de co-amorceur comme présenté dans le **Schéma 3B** et que le mécanisme proposé soit correct. Mais il est nécessaire de confirmer la formation du copolymère pour valider cette hypothèse. Pour ce faire, des analyses par Liquid Adsorption Chromatography (LAC) seront réalisées dans le chapitre suivant, sur les polymères obtenus.

Cependant, les cinétiques de polymérisation restent lentes pour les résines à base de Flexibloc et d'ITX. Des temps de polymérisation longs sont effectivement observés, (100-200s pour obtenir une conversion stable) bien qu'une intensité d'irradiation élevée soit utilisée (170 mW/cm² à 405nm). De ce fait, ces systèmes sont difficilement applicables en impression 3D, où des polymérisations rapides sont nécessaires pour obtenir des objets bien définis²⁵.

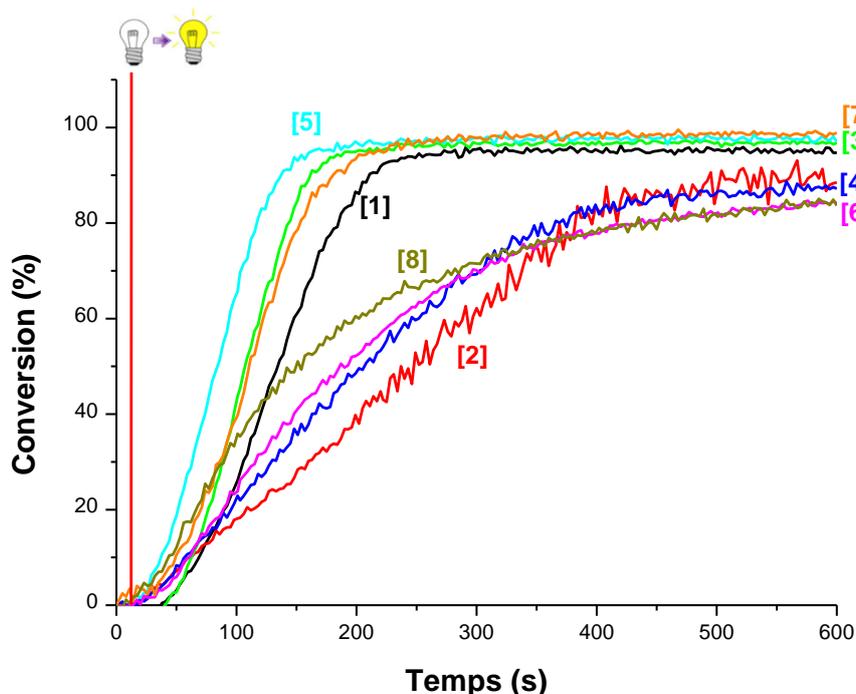


Figure 19 : Suivis RT-FTIR des polymérisations sous air pour des résines contenant des fractions massiques variables de Flexibloc, de PBA et d'IBOA en présence de 0,1%wt d'ITX : [1] 10%wt de Flexibloc, [2]10%wt de PBA, [3] 25%wt de Flexibloc, [4] 25%wt de PBA, [5] 40%wt de Flexibloc, [6] 40%wt de PBA, [7] 60%wt de Flexibloc, [8] 60%wt de PBA ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

7. Analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Pour comprendre le mécanisme réactionnel de la photopolymérisation, des analyses RPE ont été menées. Dans un premier temps, une analyse RPE du Flexibloc CS1 seul a été réalisée pour identifier les radicaux présents. Une fois le spectre obtenu, celui-ci a été comparé à un spectre simulé. Par cette méthode, il a été possible d'identifier des radicaux nitroxyde correspondant à la fonction alcoxyamine SG-1, supporté par le Flexibloc (**annexes Figure S4**).

Par la suite, l'évolution du signal correspondant aux radicaux nitroxides a été suivie lors de la polymérisation d'un échantillon contenant 84,9%wt de CTFA, 15%wt de Flexibloc CS1 et 0,1%wt de BAPO (**Figure 20**). Lors de l'irradiation de la formulation, une diminution de l'intensité du signal du nitroxyde a été observée. Ce comportement indique que les radicaux nitroxides sont consommés lors de la photopolymérisation. La réaction se ferait plutôt par combinaison des radicaux amorceurs ou propageants avec les nitroxides en équilibre avec la fonction alcoxyamine. Néanmoins, il reste difficile de dire si le monomère (CTFA) s'additionne sur le Flexibloc. L'allongement du Flexibloc en présence de BAPO ne peut donc pas être prouvée par RPE. De ce fait, il est nécessaire de confirmer la formation du copolymère par d'autres méthodes. Dans le chapitre suivant, des analyses LAC seront réalisées afin de vérifier si le copolymère à blocs a été obtenu.

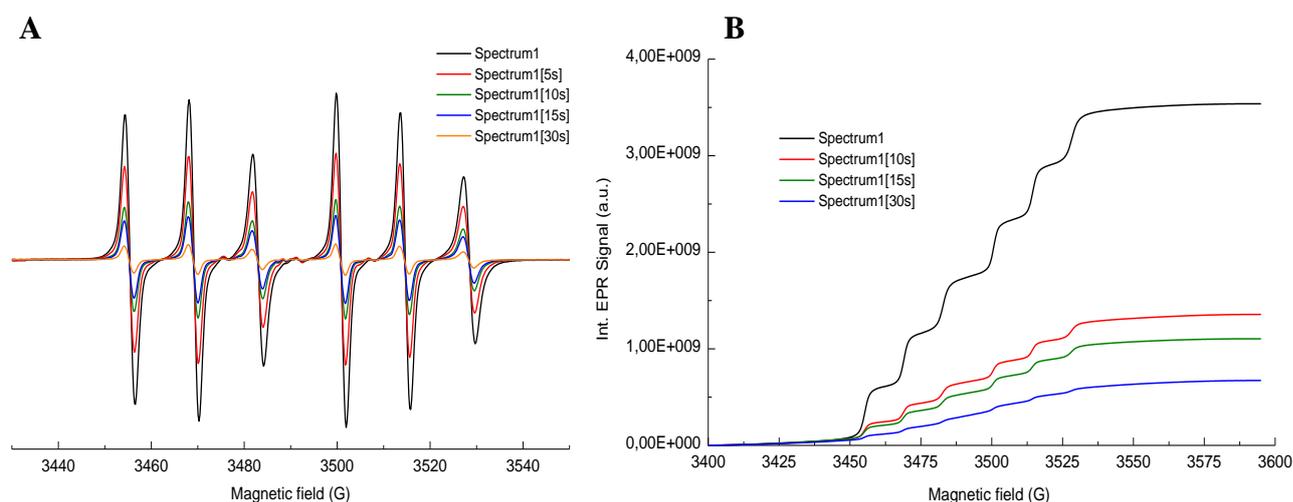


Figure 20 : Suivi RPE d'une résine contenant 15%wt de Flexibloc CS1 + 84,9%wt de CTFA et 0,1%wt de BAPO lors de la photopolymérisation sous l'irradiation d'une LED à 385nm [A] signal correspondant au radicaux nitroxides ; [B] intégration du signal.

Il est à noter que les spectres RPE ont aussi été réalisés pour des échantillons contenant uniquement du Flexibloc (**Figure 21**). Sous irradiation, aucun changement du signal n'était observé, indiquant qu'il n'y a pas d'ouverture photochimique directe du Flexibloc.

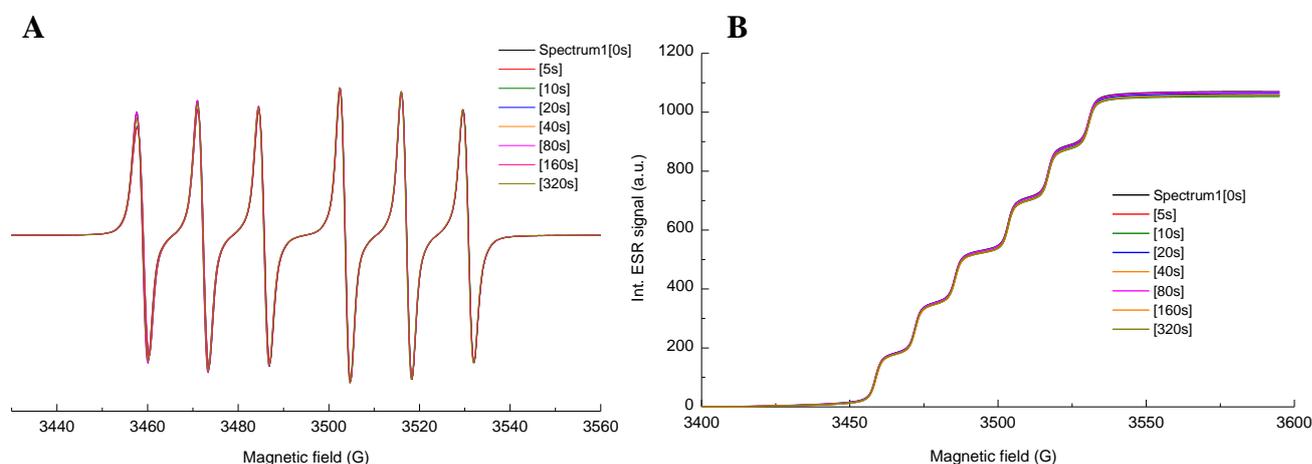


Figure 21 : Suivi RPE du Flexibloc CS1 lors de l'irradiation par une LED à 385nm : [A] signal correspondant au radicaux nitroxides ; [B] intégration du signal.

8. Conclusion

Dans cette partie, l'influence de chaque constituant d'une résine photosensible, incorporant un copolymère avec des fonctions alcoxyamines, a été analysée. Que ce soit l'influence du monomère, du photoamorçeur, ou encore du macro-amorçeur. L'impact de la concentration de ces composés a aussi été caractérisé.

Dans un premier temps, il a été montré que les monomères acryliques permettaient d'accéder à des taux de conversion plus élevés et donnaient des réactions plus rapides que les monomères méthacryliques. Par conséquent, dans la suite des analyses et de cette thèse, seuls les monomères acryliques seront utilisés. Il est aussi apparu que, la viscosité du monomère introduit dans la résine, avait un impact sur la cinétique de réaction. Dans certaines conditions, cette influence s'est montrée positive, et a permis une polymérisation plus rapide. Par exemple avec 0,05%wt de BAPO où la polymérisation avec les monomères les plus visqueux est plus rapide que pour ceux à faible viscosité. Mais, lorsque la concentration en photoamorçeur est

augmentée, la viscosité impacte négativement les cinétiques de réaction et les polymérisations deviennent plus lentes pour les monomères à plus haute viscosité.

Ensuite, l'influence du type de photoamorceur (Type I vs Type II) sur la réactivité des résines a été caractérisée. Lors de ces analyses, le BAPO s'est montré plus efficace que l'ITX. Ce comportement est expliqué par les modes d'amorçage différents des deux photoamorceurs. L'importance de la concentration en photoamorceur a aussi été analysée. L'augmentation de la quantité en photoamorceur permet d'avoir des cinétiques de réaction plus favorables. Mais une concentration trop haute peut entraîner une perte de réactivité à cause d'un effet de filtre interne. Lors de ces analyses, l'influence du dioxygène a aussi été montrée. Il a été observé avec le BAPO que le dioxygène n'avait qu'un faible impact sur la cinétique de polymérisation. En présence d'ITX, les réactions sont plus lentes lorsqu'elles sont faites sous air.

Par la suite, l'influence du macro-amorceur sur la polymérisation a aussi été étudiée. Il a été intéressant de comparer l'impact de différents types de Flexibloc pour les deux photoamorceurs. Avec le BAPO, la structure du macro-amorceur n'affecte que faiblement la cinétique. Dans le cas de l'ITX, l'influence du type de Flexibloc sur la réactivité est plus importante. La concentration en Flexibloc a aussi une influence importante sur la polymérisation. Lors des réactions pour des formulations contenant du BAPO, l'augmentation de la fraction massique de macro-amorceur dans les résines, diminuait leurs efficacités. Il est possible que cette perte de réactivité soit liée à l'augmentation de la viscosité dans la résine, ou à la concentration plus élevée d'alcoxyamines. Pour l'ITX, les concentrations élevées en Flexibloc permettent d'avoir de meilleures cinétiques de réaction. Avec ce photoamorceur, le macro-amorceur aurait un rôle de co-amorceur. De plus, des polymérisations avec un homopolymère non-réactif, en présence d'ITX ont aussi été suivies par RT-FTIR, et se sont montrées moins efficaces qu'avec le Flexibloc. Ces résultats semblent confirmer le rôle de co-amorceur de ce dernier.

Finalement, la photopolymérisation d'une résine contenant du BAPO, un monomère et le Flexibloc, a été suivie par RPE. Cette analyse a permis de mettre en évidence la consommation des radicaux nitroxides, liés au Flexibloc, lors de la polymérisation. Cette consommation du nitroxyde peut déplacer l'équilibre de l'alcoxyamine vers l'ouverture du macro-amorceur. Mais il ne semble pas y avoir d'interaction directe entre les radicaux amorceurs ou propageant et les fonctions alcoxyamines.

Bien que les suivis RT-FTIR et RPE peuvent suggérer une ouverture du Flexibloc, il est important de caractériser les matériaux obtenus pour savoir si le copolymère est réellement formé. De plus, ces suivis cinétiques permettent d'avoir une bonne idée de la réactivité des résines. Ainsi, il sera plus aisé de définir des temps d'irradiation lors de l'utilisation des différentes formulations sur les imprimantes 3D commerciales.

Dans la suite de cette thèse, les polymères solides obtenus seront analysés suivant différentes méthodes, telles que l'AFM (Atomic Force Microscopy) ou la chromatographie LAC, pour déterminer la micro/nanostructuration des polymères et si le copolymère à blocs a été formé. Des analyses des propriétés mécaniques de ces matériaux seront aussi réalisées pour étudier l'influence des différents composants sur ces dernières. Finalement, les systèmes photopolymérisables avec des réactivités élevées (les résines à base de BAPO) seront utilisés en impression 3D.

9. Références

- (1) Bobrin, V. A.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. The Emergence of Reversible–Deactivation Radical Polymerization in 3D Printing. *Adv. Mater. Technol.* 2023, 8 (5), 2201054. <https://doi.org/10.1002/admt.202201054>.
- (2) Shi, X.; Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Designing Nanostructured 3D Printed Materials by Controlling Macromolecular Architecture. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61 (35). <https://doi.org/10.1002/anie.202206272>.
- (3) Oh, J.; Seo, M. Photoinitiated Polymerization-Induced Microphase Separation for the Preparation of Nanoporous Polymer Films. *ACS Macro Lett.* 2015, 4 (11), 1244–1248. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00734>.
- (4) Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Shi, X.; Xiu, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nano- to Macro-Scale Control of 3D Printed Materials via Polymerization Induced Microphase Separation. *Nat. Commun.* 2022, 13 (1), 3577. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31095-9>.
- (5) Odian, G. G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2004.
- (6) Yu, J. W.; Jung, J.; Choi, Y.-M.; Choi, J. H.; Yu, J.; Lee, J. K.; You, N.-H.; Goh, M. Enhancement of the Crosslink Density, Glass Transition Temperature, and Strength of Epoxy Resin by Using Functionalized Graphene Oxide Co-Curing Agents. *Polym. Chem.* 2016, 7 (1), 36–43. <https://doi.org/10.1039/C5PY01483B>.
- (7) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- (8) Zhang, C.; Maric, M. Synthesis of Stimuli-Responsive, Water-Soluble Poly[2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate/Styrene] Statistical Copolymers by Nitroxide Mediated Polymerization. *Polymers* 2011, 3 (3), 1398–1422. <https://doi.org/10.3390/polym3031398>.
- (9) Beuermann, S.; Buback, M. Rate Coefficients of Free-Radical Polymerization Deduced from Pulsed Laser Experiments. *Prog Polym Sci* 2002.

- (10) Lee, T. Y.; Guymon, C. A.; Jönsson, E. S.; Hoyle, C. E. The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (Meth)Acrylates Photopolymerization. *Polymer* 2004, 45 (18), 6155–6162. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.06.060>.
- (11) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* 2010, 43 (15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- (12) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.* 2014, 114 (1), 557–589. <https://doi.org/10.1021/cr3005197>.
- (13) Lin, J.-T.; Liu, H.-W.; Chen, K.-T.; Cheng, D.-C. Modeling the Kinetics, Curing Depth, and Efficacy of Radical-Mediated Photopolymerization: The Role of Oxygen Inhibition, Viscosity, and Dynamic Light Intensity. *Front. Chem.* 2019, 7, 760. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00760>.
- (14) Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Photopolymerization Processes of Thick Films and in Shadow Areas: A Review for the Access to Composites. *Polym. Chem.* 2017, 8 (46), 7088–7101. <https://doi.org/10.1039/C7PY01778B>.
- (15) Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology. *Macromol. Chem. Phys.* 2009, 210 (20), 1766–1766. <https://doi.org/10.1002/macp.200900443>.
- (16) Mokbel, H.; Anderson, D.; Plenderleith, R.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Copper Photoredox Catalyst “G1”: A New High Performance Photoinitiator for near-UV and Visible LEDs. *Polym. Chem.* 2017, 8 (36), 5580–5592. <https://doi.org/10.1039/C7PY01016H>.
- (17) Rongxia, B.; Shiyong, L.; Wencai, X.; Ruiqiang, M.; Di, H.; Kelin, M.; Jiangwei, H.; Yong, X.; Caichang, L. Characterization of the UV - Visible Absorption Spectra of Commonly Used Photoinitiators; 2017; pp 18–20. <https://doi.org/10.26480/wsmce.01.2017.18.20>.
- (18) Seo, M.; Hillmyer, M. A. Reticulated Nanoporous Polymers by Controlled Polymerization-Induced Microphase Separation. *Science* 2012, 336 (6087), 1422–1425. <https://doi.org/10.1126/science.1221383>.

- (19) Bobrin, V. A.; Lee, K.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nanostructure Control in 3D Printed Materials. *Adv. Mater.* 2022, 34 (4), 2107643. <https://doi.org/10.1002/adma.202107643>.
- (20) Lee, K.; Shang, Y.; Bobrin, V. A.; Kuchel, R.; Kundu, D.; Corrigan, N.; Boyer, C. 3D Printing Nanostructured Solid Polymer Electrolytes with High Modulus and Conductivity. *Adv. Mater.* 2022, 34 (42), 2204816. <https://doi.org/10.1002/adma.202204816>.
- (21) Lee, C. L.; Chee, S. Y.; Lee, M. K. Alteration of the Refractive Index of Polyacrylate and Poly(Styrene-Co-Acrylate) Films via Molecular Structure Modification. *Polym. Bull.* 2017, 74 (3), 857–872. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1749-5>.
- (22) Francesconi, R.; Ottani, S. Correlation of Density and Refraction Index for Liquid Binary Mixtures Containing Polyglycols. Use of the Group Contributions in the Lorentz–Lorenz, Gladstone–Dale and Vogel Equations to Evaluate the Density of Mixtures. *J. Mol. Liq.* 2007, 133 (1–3), 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2006.07.001>.
- (23) Macdonald, E. K.; Shaver, M. P. Intrinsic High Refractive Index Polymers: Intrinsic High Refractive Index Polymers. *Polym. Int.* 2015, 64 (1), 6–14. <https://doi.org/10.1002/pi.4821>.
- (24) Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*; Springer New York: New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>.
- (25) Bao, Y. Recent Trends in Advanced Photoinitiators for Vat Photopolymerization 3D Printing. *Macromol. Rapid Commun.* 2022, 43 (14), 2200202. <https://doi.org/10.1002/marc.202200202>.

*Partie III : Photopolymérisation
avec le Flexibloc*

*Chapitre 2 : Impression 3D et
analyses mécaniques des
matériaux*

Sommaire

Chapitre 2 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux	157
1. Impression 3D	158
2. Analyses LAC	164
2.1. Avec le BAPO	164
2.2. Avec l'ITX	171
3. Analyses DSC.....	175
3.1. Mesure de Tg des polymères acryliques après photopolymérisation.....	176
3.2. Influence du taux de conversion.....	177
3.3. Avec le BAPO	178
3.4. Influence du photoamorceur.....	180
3.5. Avec l'ITX	181
4. Tests de traction.....	183
5. Analyse AFM	188
5.1. Avec le BAPO	188
5.2. Influence du type de photoamorceur	194
5.3. Avec l'ITX	195
6. Conclusion.....	199
7. Références	202

Chapitre 2 : Impressions 3D et analyses mécaniques des matériaux

Un des aspects de cette thèse est de pouvoir introduire des résines photopolymérisables thermoplastiques permettant le procédé PIMPS en impression 3D. En effet, actuellement, seules des résines permettant d'obtenir des thermodurcissables sont utilisées en fabrication additive. Ainsi, les polymères obtenus sont difficilement recyclables¹. Ce faisant, et dans le contexte actuel, il est intéressant de développer des résines thermoplastiques pour l'impression 3D, rendant possible le recyclage des matériaux finaux. Un des avantages majeurs de l'impression 3D par photopolymérisation est la possibilité de produire rapidement des pièces avec des morphologies complexes et variées²⁻⁴. De plus, en comparaison des autres procédés d'impression 3D comme le dépôt de filament fondu, ou l'impression sur lit de poudre, les technologies de fabrication additive par photopolymérisation bénéficient d'une excellente résolution⁵. Toutefois, le contrôle des propriétés nanoscopiques par ces procédés n'est pas aisé⁶. Certaines technologies, telles que l'impression deux photons, permettent d'avoir une résolution des objets imprimés de l'ordre de la dizaine/centaine de nanomètres. Néanmoins, ces méthodes d'impression 3D ne sont pas adaptées à la fabrication d'objets macroscopiques. En effet, les temps d'impression sont particulièrement longs, rendant la production d'objets massifs impossible⁷. De ce fait, il a été proposé de développer le procédé PIMPS en impression 3D, pour bénéficier du contrôle sur la nanostructuration, permis par cette approche⁸.

L'objectif de cette partie a donc été d'appliquer les résines développées précédemment à l'impression 3D. Lors de ces essais, une imprimante 3D LCD Anycubic Photon S avec une très faible intensité d'irradiation a été utilisée pour obtenir les polymères. Par la suite, les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux obtenus ont été caractérisées, dans le but de comprendre l'influence des différents constituants d'une résine, sur les propriétés finales du polymère. Un autre point important de ce chapitre a été de vérifier si le copolymère Flexibloc-polymère était bien obtenu. En d'autres termes, de confirmer si le Flexibloc réamorçait la polymérisation dans les conditions d'impression 3D. Pour ce faire, des analyses LAC ont été menées. Enfin, la micro-structuration de certains échantillons a pu être analysée par AFM.

1. Impression 3D

L'efficacité de différentes formulations a été évaluée en impression 3D. Ces essais ont été réalisés avec une imprimante 3D de type écran LCD. La longueur d'onde d'irradiation des LED était de 405nm pour une puissance de 0,8 mW/cm². Dans un premier temps, l'objectif a été de déterminer s'il était possible d'imprimer des objets avec des formulations contenant les macro-amorceurs (Flexibloc DS1, et CS1) et les monomères acryliques (IBOA, TCDA, CTFA). Ces monomères ont été sélectionnés pour l'impression 3D suite aux résultats obtenus lors des suivis RT-FTIR dans le **Chapitre 1 (Partie III)**, où les systèmes photopolymérisables les contenant présentaient des cinétiques de polymérisation élevées. En outre, les polymères formés à partir du TCDA et de l'IBOA, peuvent avoir des Tg hautes, les rendant particulièrement intéressants pour produire des matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques. Dans un second temps, l'influence des constituants d'une résine sur l'efficacité de l'impression 3D a été évaluée. Pour ce faire, des formulations contenant 10% wt de Flexibloc (DS1 ou CS1), 89% wt de monomère (IBOA, TCDA ou CTFA) et 1% wt de BAPO ont été introduites en impression 3D. Des systèmes photopolymérisables sans Flexibloc ont aussi été testés pour servir de références. Ces essais ont été réalisés en utilisant comme modèle des éprouvettes de traction type ISO-527-2-5B, pour étudier les propriétés mécaniques des objets imprimés. En fin d'impression, le polymère était lavé à l'éthanol et un post-traitement sous une LED à 405nm était appliqué afin de convertir un maximum de monomère restant. Les structures des composés utilisés dans ce chapitre sont représentées dans le **Schéma 1**. Le Flexibloc D1, représenté dans le **Schéma 1** ne sera pas utilisé en impression 3D, mais des résultats obtenus avec ce macro-amorceur seront discutés dans la suite de ce chapitre.

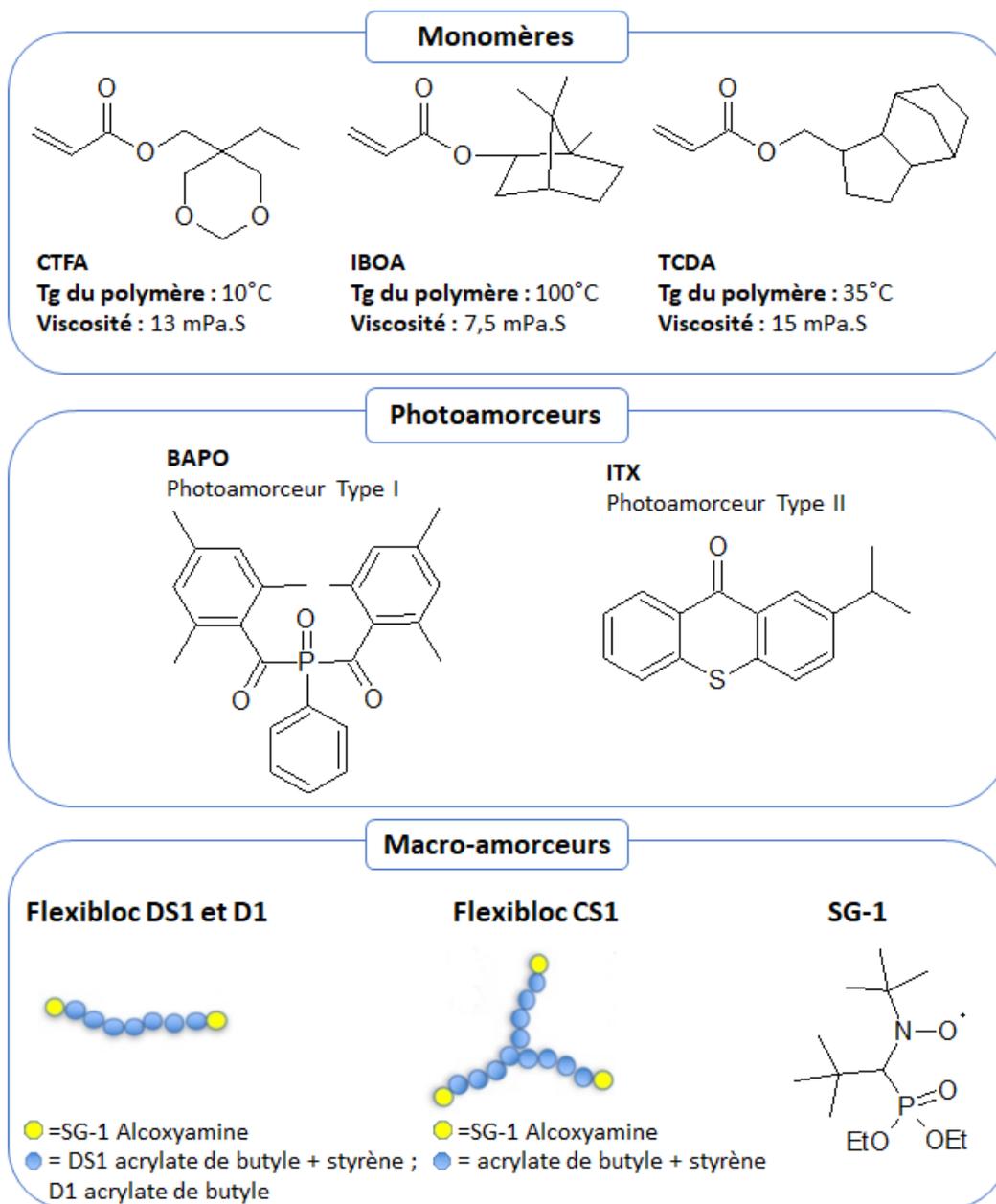


Schéma 1 : Formules des différents composés utilisés dans cette partie.

Les premiers essais d'impression 3D ont été réalisés avec différentes résines développées lors des suivis RT-FTIR (**Partie III ; Chapitre 1**). L'objectif a été de montrer si ces dernières étaient suffisamment efficaces pour permettre d'obtenir des objets bien résolus avec une imprimante 3D, grand public, de faible intensité d'irradiation. En effet, si ces imprimantes peuvent être utilisées, la transposition des formulations à tous types d'imprimante sera possible.

Pour les formulations à base de CTFA les impressions 3D ont été possibles avec les Flexibloc DS1 et CS1 pour des temps d'irradiation par couche identiques de 14s. Les objets

obtenus étaient parfaitement définis (**Figure 1A et 1B**). L'impression d'un modèle avec une résine sans Flexibloc, en gardant le même temps d'irradiation (14s) et le même monomère, a aussi parfaitement fonctionné (**Figure 1C**). Comme cela avait été montré lors des suivis cinétiques, les formulations contenant le CTFA bénéficient d'une réactivité élevée. De plus, l'impact du Flexibloc sur leur efficacité est minime pour une concentration de 1%wt en BAPO. Ainsi, ces formulations peuvent être aisément introduites en impression 3D.

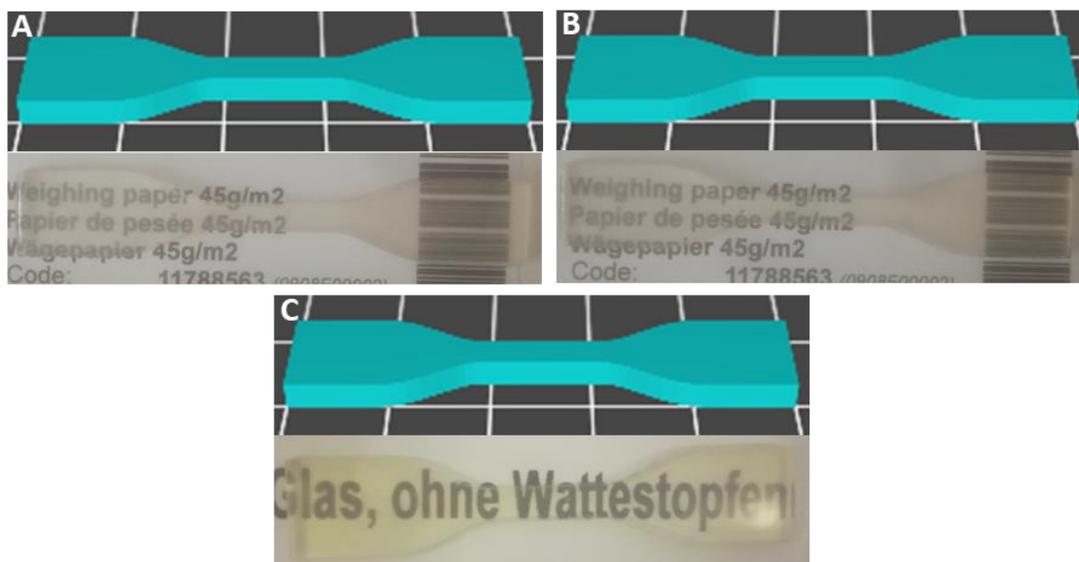


Figure 1 : Photos des objets imprimés en 3D pour des résines contenant 1%wt de BAPO dans le CTFA, [A] 10%wt de Flexibloc CS1, [B] 10%wt de Flexibloc DS1, [C] sans Flexibloc.

Avec le CTFA et le Flexibloc CS1, des impressions 3D pour des éprouvettes de traction placées à 90° de la plateforme ont aussi été réalisées (**Figure 2**). Le but était de montrer si l'orientation affectait la résolution de l'impression et surtout, les propriétés mécaniques des polymères, qui seront analysées par la suite lors de tests de traction. Afin d'obtenir des objets bien résolus dans ces conditions d'impression, la vitesse de déplacement de la plateforme a été modifiée. En effet, lorsque les impressions 3D des éprouvettes à 90° de la plateforme d'impression étaient réalisées en conservant la même vitesse de déplacement que précédemment (3mm/s), les modèles imprimés étaient totalement déformés. Ce problème est principalement engendré par la viscosité de la formulation. Lorsque la plateforme d'impression va entrer dans la résine, les parties déjà polymérisées du modèle peuvent se déformer à cause de la viscosité du milieu polymérisable. Par conséquent, l'objet final peut être mal résolu^{9,10}. La vitesse de déplacement de la plateforme a donc été diminuée et fixée à 1mm/s (Z Lift Speed et Z Retract Speed ; **Figure 2A**), permettant l'obtention de modèles bien définis (**Figure 2C**). Il est à noter que le temps d'irradiation par couches n'a pas été modifié (14s par couche ; Normal Exposure Time ; **Figure 2A**).

Pour une résine contenant 99%wt de CTFA, 1%wt de BAPO, sans Flexibloc CS1, l'impression 3D à 90° a aussi été essayée. En conservant les mêmes paramètres qu'en présence du macro-amorceur, des éprouvettes ont été obtenues (**Figure 2D**). Cependant, elles étaient déformées et présentaient des défauts. Les résines sans Flexibloc CS1 étant moins visqueuses, l'inhibition par le dioxygène sera plus importante, entraînant une réactivité plus faible. L'impression 3D à 90° est plus complexe que celle à plat sur la plateforme. Dans ces conditions, il est possible que la réactivité légèrement inférieure des formulations sans Flexibloc engendre des difficultés d'impression.

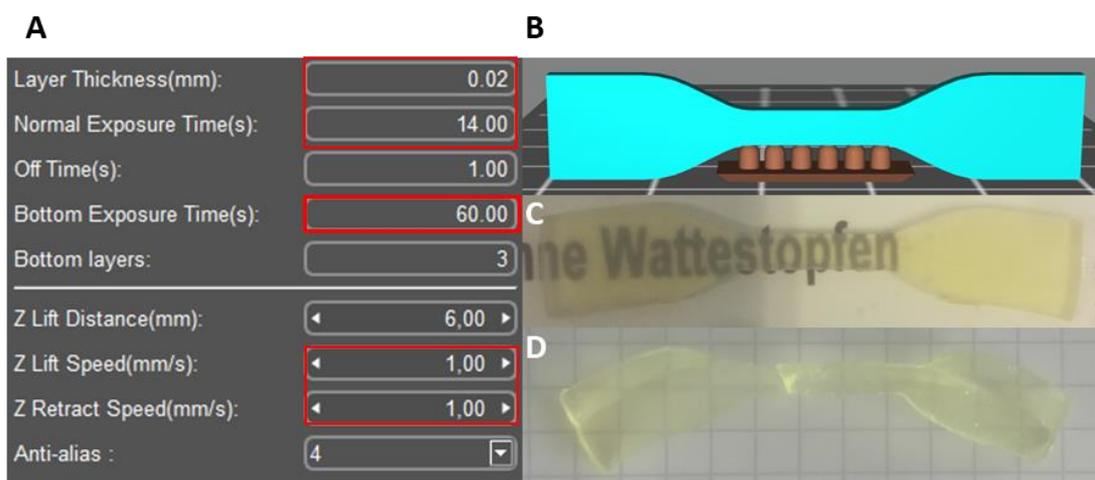


Figure 2 : Impression 3D pour une résine contenant 1%wt de BAPO dans le CTFA : [A] paramètres d'impression, [B] modèle 3D, [C] éprouvette imprimée en 3D avec une résine contenant 10%wt de Flexibloc CS1 et 89%wt de CTFA, [D] éprouvette imprimée en 3D avec une résine contenant 99%wt de CTFA.

Avec les formulations contenant le monomère TCDA, il est à noter que les objets étaient imprimés orthogonalement par rapport à la plateforme d'impression (**Figure 3**). Des tests avaient été réalisés pour des objets imprimés à plat sur cette dernière, mais, à cause d'une trop forte adhésion et de la fragilité des modèles imprimés, il n'avait pas été possible de récupérer les modèles imprimés sans les casser. Il a donc été décidé d'imprimer les objets à 90° de la plateforme. Dans ces conditions, les objets pouvaient être récupérés plus facilement. Par conséquent, il sera possible d'évaluer leurs propriétés mécaniques par la suite.

Pour les résines contenant TCDA, la structure du Flexibloc n'affecte pas l'efficacité de l'impression 3D. En effet, avec un temps d'irradiation par couche identique (12s), des objets parfaitement définis ont été obtenus avec les deux macro-amorceurs (DS1 et CS1) (**Figure 3A et B**). Néanmoins, pour les formulations sans Flexibloc, en ne modifiant pas le temps d'irradiation par couche (14s), des difficultés ont été rencontrées lors de l'impression 3D (**Figure 3C**). Des objets ont été imprimés, mais sont totalement déformés et mal définis. Les

résines ne contenant pas de Flexibloc étant moins visqueuses, la diffusion du dioxygène sera plus importante. Par conséquent, une perte de réactivité peut être observée, entraînant des difficultés lors des impressions. L'intensité d'irradiation de l'écran ($0,8 \text{ mW/cm}^2$) étant nettement plus faible que celle de la LED utilisée lors des suivis RT-FTIR (170 mW/cm^2), il est normal que l'inhibition par le dioxygène ait un impact plus marqué lors des impressions 3D¹¹.

Il est à remarquer que les temps d'irradiation par couche optimisés sont légèrement plus faibles pour les résines à base de TCDA (12s) que pour les résines avec le CTFA (14s). Lors des suivis RT-FTIR, il avait été montré que le monomère TCDA permettait une réactivité plus élevée que le CTFA. Cette différence de réactivité se retrouve bien lors des impressions 3D. Avec le CTFA, lorsque les temps d'irradiation par couche étaient de 12s, les objets imprimés étaient mal résolus. De ce fait, pour ces formulations, les temps d'irradiation par couche ont été fixés à 14s.

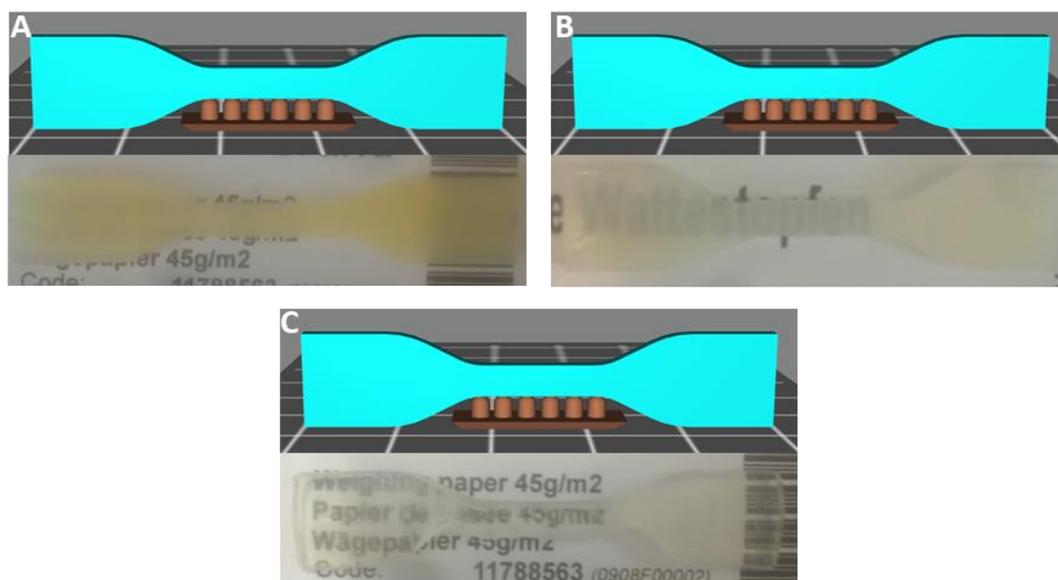


Figure 3 : Photos des objets imprimés en 3D pour des résines contenant 1%wt de BAPO dans le TCDA, [A] 10%wt de Flexibloc CS1, [B] 10%wt de Flexibloc DSI, [C] sans Flexibloc.

Dans le cas des formulations avec l'IBOA et le Flexibloc CS1, les impressions 3D n'ont pas fonctionné pour des temps d'irradiation proches de ceux utilisés pour le CTFA et le TCDA (20s par couche). Des objets ont bien été obtenus, mais ils étaient mal résolus (**Figure 4**). Des tests ont aussi été effectués pour une résine contenant uniquement de l'IBOA (99%wt) et du BAPO (1%wt) mais aucun objet n'a été imprimé. Ainsi, l'augmentation de la viscosité liée à l'ajout de Flexibloc permet l'impression 3D, confirmant l'impact important de l'inhibition par le dioxygène en impression 3D et le rôle du Flexibloc.

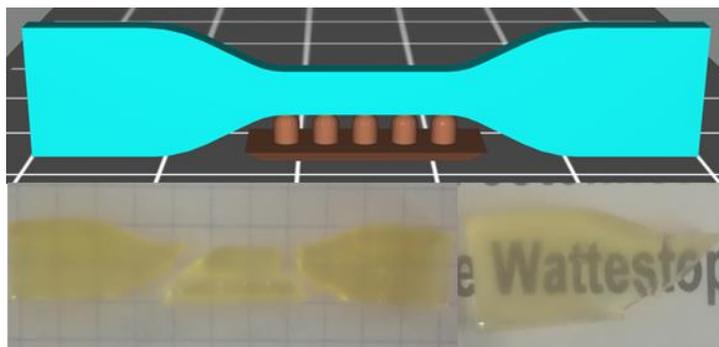


Figure 4 : Photo d'un objet imprimé en 3D pour une résine contenant 10%wt de Flexibloc CSI, 89%wt d'IBOA et 1%wt de BAPO.

Il avait été montré lors des suivis RT-FTIR que le CTFA et le TCDA donnaient des cinétiques de réactions plus faibles que l'IBOA en présence de 1%wt de BAPO. Néanmoins, ces moins bonnes réactivités étaient essentiellement liées à l'effet de filtre interne causé par la concentration importante en BAPO et par l'épaisseur des échantillons. L'impression 3D se faisant sur des couches minces (20 μ m) l'effet de filtre interne n'affecte pas la réactivité des résines. Par conséquent, les cinétiques de polymérisations pouvant illustrer l'efficacité des formulations en impressions 3D, sont celles des systèmes photopolymérisables contenant 0,1%wt ou 0,05%wt de BAPO où l'effet de filtre interne n'avait pas été observé. Pour ces formulations, il avait été montré qu'avec le CTFA et le TCDA, les cinétiques de polymérisation étaient généralement plus favorables qu'avec l'IBOA. Ainsi, au vu des résultats des tests d'impressions 3D, les légers écarts de réactivité observés entre les différents monomères acryliques lors des suivis RT-FTIR (**Partie III ; Chapitre 1**) sont significatifs. De plus, l'inhibition par le dioxygène en présence du monomère IBOA devient réellement problématique, pour ces conditions d'impression, car il n'a pas été possible d'obtenir des objets imprimés sans macro-amorceur. Même en présence de Flexibloc, les objets obtenus sont mal définis avec l'IBOA (viscosité de l'IBOA = 7,5 mPa.s), semblant confirmer l'importance de la viscosité en impression 3D. Avec les monomères les plus visqueux (TCDA (viscosité = 15 mPa.s) et CTFA (viscosité = 13 mPa.s) les objets sont bien imprimés, avec le Flexibloc. Néanmoins, seul le monomère CTFA a permis d'obtenir des objets bien résolus sans le Flexibloc, pour les impressions à plat sur la plateforme. En effet, lors des impressions à 90° avec le CTFA et le BAPO seuls, il n'a pas été possible d'obtenir des éprouvettes bien définies. En outre, les résines contenant uniquement le TCDA et le BAPO, n'ont pas permis d'imprimer des modèles correctement résolus. Ainsi, l'ajout de Flexibloc dans les résines, a une influence notable sur la qualité des impressions 3D. Toutefois, il reste difficile de conclure sur le rôle réel du Flexibloc.

Il est à noter que les impressions 3D n'ont été possibles qu'avec le BAPO. A cause des cinétiques de polymérisation plus lentes en présence d'ITX, il n'a pas été possible d'obtenir des objets imprimés pour des temps d'irradiation supérieurs avec ce photoamorceur.

Il a été possible d'imprimer des objets bien résolus avec certaines des formulations développées lors des suivis RT-FTIR. La réactivité de ces formulations est donc suffisante pour qu'elles puissent être utilisées avec des imprimantes LCD de faibles intensités. Toutefois, la formation du copolymère n'a pas encore été confirmée et l'influence des constituants du matériau sur les propriétés mécaniques n'a pas encore été évaluée. Dans la suite de cette partie, le but a donc été de vérifier si le copolymère à blocs était obtenu. Pour ce faire, des analyses LAC ont été effectuées au GRL (Groupement de Recherche LACQ), par le partenaire Arkema de cette ANR PRCE.

2. Analyses LAC

Les analyses LAC (Liquid Adsorption Chromatography) permettent de vérifier si le copolymère a bien été formé. En effet, par cette méthode d'analyse, il est possible de séparer les différentes chaînes polymères contenues dans les matériaux polymérisés, en fonction de leurs chimies (c.-à-d. en fonction des groupes fonctionnels présents sur la chaîne) ou de leurs polarités et non de leurs longueurs de chaîne¹². Cette méthode permet donc de distinguer, par exemple, un homopolymère polyIBOA d'un copolymère polyIBOA-Flexibloc, même si ils ont des tailles de chaînes proches, (non séparable par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) classique). Ainsi, il est possible de savoir si le macro-amorceur réamorce la polymérisation pour former un copolymère. Ces analyses ont été réalisées pour des polymères obtenus à partir des différents monomères, des macro-amorceurs, des photoamorceurs et avec des variations de fractions massiques des différents constituants. Toutes les analyses LAC ont été réalisées par le Groupement de Recherche LACQ d'Arkema.

2.1. Avec le BAPO

2.1.1. Influence du monomère

Dans un premier temps, ces analyses ont été faites pour des échantillons contenant les différents monomères acryliques (CTFA, TCDA et IBOA), les Flexibloc CS1 et DS1 ainsi que le BAPO comme photoamorceur. Ces polymères avaient été obtenus lors des suivis RT-FTIR. Pour savoir si le copolymère est formé suite au réamorçage de la photopolymérisation par le Flexibloc, il est nécessaire de connaître les volumes d'élution pour les macro-amorceurs seuls (Flexibloc CS1 et DS1) et les homopolymères (polyCTFA, polyTCDA et polyIBOA). Par conséquent, ces analyses ont aussi été menées pour des échantillons ne contenant que le Flexibloc et les homopolymères.

Pour les échantillons ne contenant que du Flexibloc (DS1 ou CS1), un pic à un temps d'élution de 21min pour le CS1 et un pic à un temps d'élution de 20min pour le DS1, sont observés sur leurs élugrammes respectifs (**Figure S1**). Pour les homopolymères photopolymérisés, des pics à des temps d'élutions de 12,7min et 15,6min sont observés respectivement sur les élugrammes du polyIBOA et du polyTCDA (**Figure S1**). Avec le polyCTFA, les analyses LAC de l'homopolymère photopolymérisé n'ont pas permis d'observer de pic, ce polymère étant difficilement soluble dans les solvants utilisés lors des caractérisations. Néanmoins, des caractérisations LAC ont été menées pour les échantillons polymérisés à partir de formulations contenant à la fois le monomère CTFA et le Flexibloc. En effet, si le copolymère est formé, il est possible que des pics apparaissent à des temps d'élutions différents de celui du Flexibloc seul.

Pour les polymères à base d'IBOA et de Flexibloc, deux pics sont visibles sur l'élugrammes (**Figure 5**). Un premier pic avec un temps d'élution de 12,7min, correspondant à l'homopolymère polyIBOA (**annexes Figure S1**), et un second pic avec un temps d'élution de 19,7min correspondant au Flexibloc CS1 seul (**annexes Figure S1**). En outre, aucun pic n'apparaît pour des temps d'élution intermédiaires (**Figure 5**). Par conséquent, le copolymère n'est pas formé pour ces échantillons ou en très faible quantité.

Avec ce monomère, ces caractérisations ont été réalisées pour des polymères formés à partir de résines avec des concentrations de BAPO variant entre 0,05%wt et 1%wt. L'objectif a été de montrer si les variations de cinétiques, observées lors des suivis RT-FTIR, avaient une influence sur la formation d'un éventuel copolymère. Pour les différentes quantités de photoamorceur, deux pics correspondant au Flexibloc CS1 seul et au polyIBOA

homopolymérisé apparaissent à nouveau sur l'élugramme (**Figure 5**). De ce fait, le copolymère n'est pas formé, et la variation de cinétique liée à la quantité de BAPO n'affecte pas la formation du copolymère dans les conditions étudiées.

Ces caractérisations LAC ont aussi été menées pour des polymères formés à partir de formulations contenant le CTFA ou le TCDA. En effet, la formule chimique de ces composés étant différente de celle de l'IBOA, il est possible que le copolymère soit obtenu. En outre, les cinétiques de polymérisation en RT-FTIR avec le CTFA et le TCDA étaient plus favorables que celles des systèmes à base d'IBOA. Il est donc intéressant d'effectuer des analyses LAC pour des échantillons contenant le CTFA et le TCDA en présence de Flexibloc.

Avec le TCDA un premier pic, engendré par l'homopolymère, à un temps d'élution de 15,6min et un second pic correspondant au Flexibloc CS1, sont visibles (**Figure 5**). Mais, aucun pic n'est présent pour des temps d'élution intermédiaires. De ce fait, le copolymère polyTCDA-Flexibloc CS1 n'est pas obtenu.

Dans le cas du CTFA, seul un pic est visible sur l'élugramme. Celui-ci correspond au Flexibloc CS1. Malheureusement, aucun pic supplémentaire correspondant à une éventuelle copolymérisation du Flexibloc CS1 avec le CTFA n'est visible sur l'élugramme. Le fait qu'il n'y ait que le pic du Flexibloc CS1 présent sur l'élugramme peut indiquer que le copolymère n'est pas ou peu formé. L'homopolymère polyCTFA n'est pas soluble dans les solvants utilisés (THF/Hexane) lors des analyses LAC. Par conséquent, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude, par cette méthode, que le copolymère n'est pas formé pour ces échantillons. Les analyses LAC n'ont donc pas été poursuivies avec les systèmes photopolymérisés en présence du CTFA.

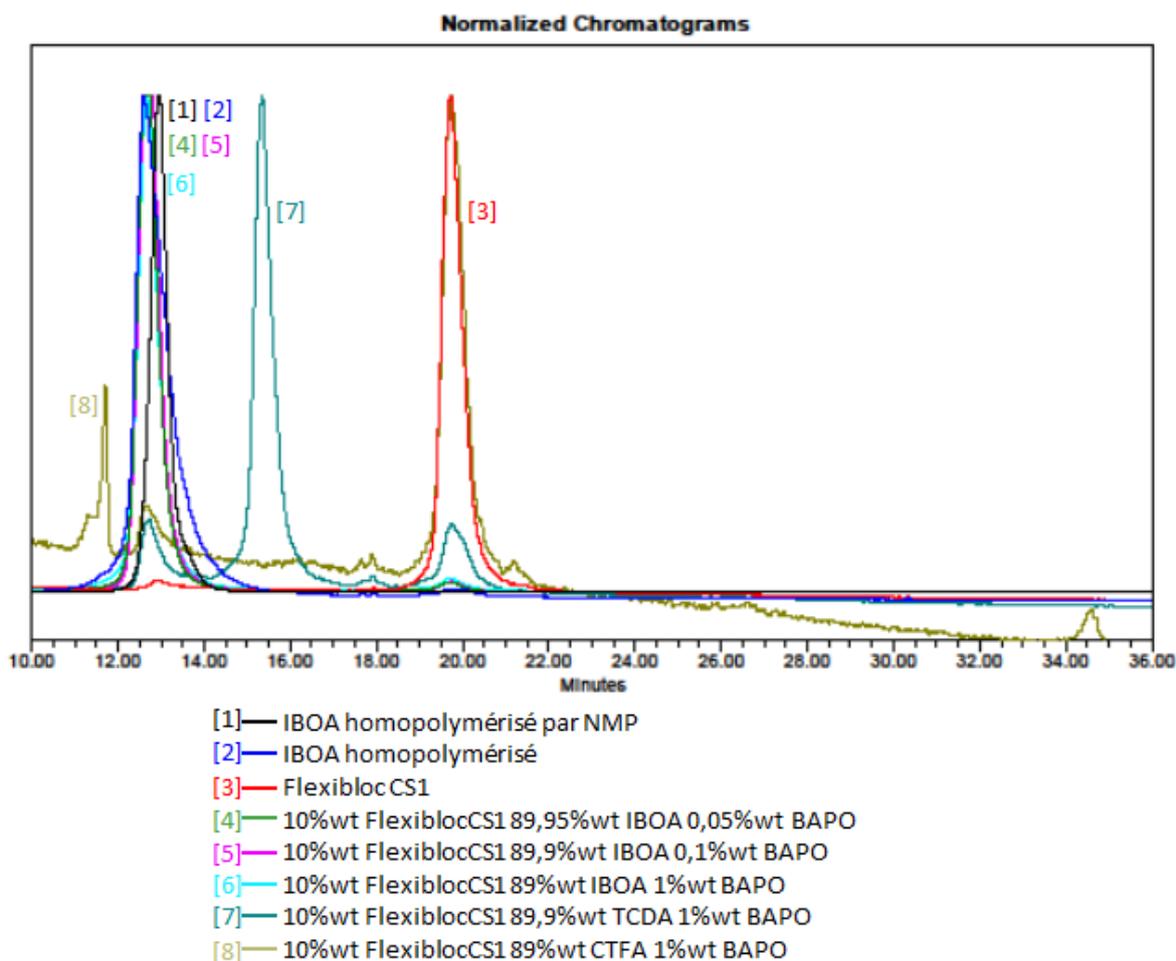


Figure 5 : Analyses en LAC de polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR pour des résines avec le BAPO comme photoamorceur en présence des différents monomères acryliques et du Flexibloc CS1.

Des polymères obtenus en impression 3D pour des résines contenant les monomères CTFA (annexes Figure S2) et TCDA (annexes Figure S3) ont aussi été caractérisés en LAC. Pour ces échantillons, les observations ont été les mêmes que pour les matériaux obtenus lors des suivis RT-FTIR. Avec le CTFA, seul le pic du Flexibloc CS1 est observable, car le polymère n'est pas soluble dans les solvants utilisés. Pour le TCDA deux pics correspondant à l'homoTCDA et au Flexibloc CS1 sont visibles. Par conséquent, même en changeant la méthode d'irradiation (impression 3D) le copolymère ne peut être obtenu de manière quantitative.

Au vu de ces résultats, la formation du copolymère réamorcé par le Flexibloc, ne semble pas possible en utilisant le CS1 comme macro-amorceur. En effet, les différentes structures de monomère et les variations des cinétiques de polymérisation par la modification de la concentration en BAPO n'ont pas permis d'obtenir le copolymère. De plus, les analyses LAC étant limitées par la solubilité des échantillons dans les solvants utilisés, il est nécessaire que

les homopolymères (polyIBOA, polyCTFA et polyTCDA) puissent être dissous par le THF et l'hexane. Par conséquent, dans la suite de ces analyses, seuls les échantillons contenant de l'IBOA seront analysés. Ces caractérisations par LAC n'ont pas été poursuivies pour les matériaux à base de TCDA, car la structure du monomère ne semble pas impacter la formation du copolymère. De plus, les échantillons contenant du Flexibloc (DS1 ou CS1) et du TCDA sont opaques, indiquant qu'ils ne sont probablement pas nanostructurés. Par conséquent, la formation du copolymère semble improbable.

Dans le but d'avoir une concentration plus élevée en fonctions alcoxyamines et de favoriser la polymérisation par NMP, des Flexibloc avec des chaînes plus courtes (DS1 : $M_n = 38\,700 \text{ g.mol}^{-1}$; et D1 : $19\,100 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été utilisés pour remplacer le Flexibloc CS1. La photopolymérisation de ces échantillons avait déjà été suivie dans le chapitre précédent de cette même partie. L'objectif de ces analyses a donc été de montrer si l'augmentation de la concentration en fonction alcoxyamine permettait de former le copolymère.

2.1.2. Influence du Flexibloc

La suite des analyses a été réalisée sur des échantillons contenant les Flexibloc DS1 et D1 en présence de l'IBOA comme monomère. Des caractérisations ont aussi été faites pour des concentrations variables en Flexibloc.

Pour les différentes concentrations en Flexibloc DS1, les deux pics caractéristiques, de l'homopolymère polyIBOA (temps d'élution = 13min) et du macro-amorceur (temps d'élution = 21min), sont présents sur l'élugramme (**Figure 6**). Enfin, aucun pic intermédiaire n'est observé. Par conséquent, le copolymère n'est à nouveau pas ou peu formé. Il est donc possible que la quantité de fonctions labiles alcoxyamines présentes dans le milieu soit insuffisante pour permettre la copolymérisation. De ce fait, des chromatographies LAC ont été effectuées pour des polymères obtenus à partir de Flexibloc avec des chaînes plus courtes (Flexibloc D1 ; $M_n = 19\,100 \text{ g.mol}^{-1}$).

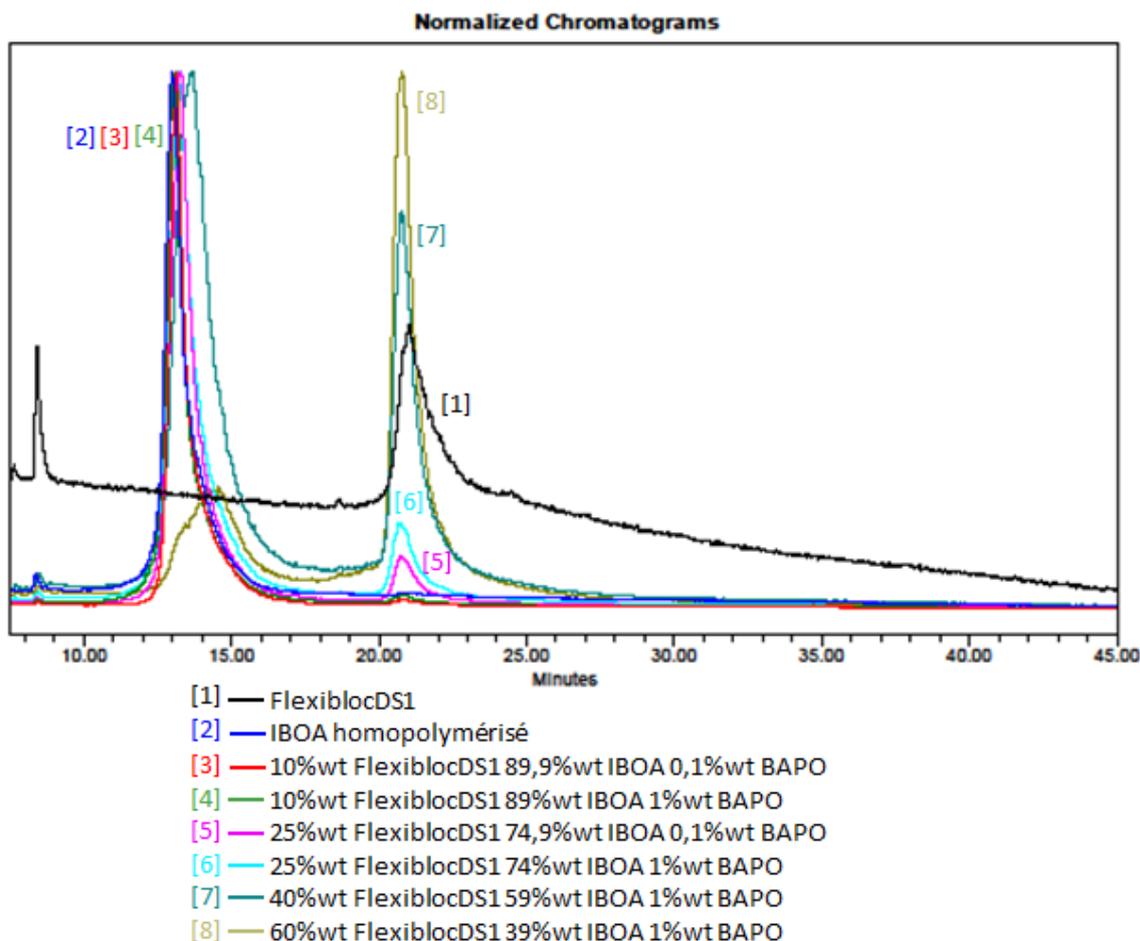


Figure 6 : Analyses en LAC des polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR pour des résines avec le BAPO comme photoamorceur en présence d'IBOA et de Flexibloc DS1.

Dans le cas des échantillons contenant des quantités de Flexibloc D1 variant entre 10%wt et 40%wt, les résultats des analyses sont identiques à ce qui a été obtenu avec le Flexibloc DS1. Deux pics correspondant au macro-amorceur (temps d'éluion = 19min ; annexes Figure S4) et à l'IBOA homopolymérisé (temps d'éluion = 13min) sont présents sur l'éluigramme et aucun pic intermédiaire n'est visible (Figure 7). Néanmoins, pour l'échantillon avec 60%wt de Flexibloc D1, il n'y a pas de réel retour à la ligne de base entre les pics caractéristiques des réactifs initiaux (annexes Figure S5). La formation du copolymère polyIBOA-Flexibloc D1 semble probable pour cette formulation. Il est donc possible que le copolymère polyIBOA-Flexibloc D1 soit formé avec cette formulation, mais en très faible quantité.

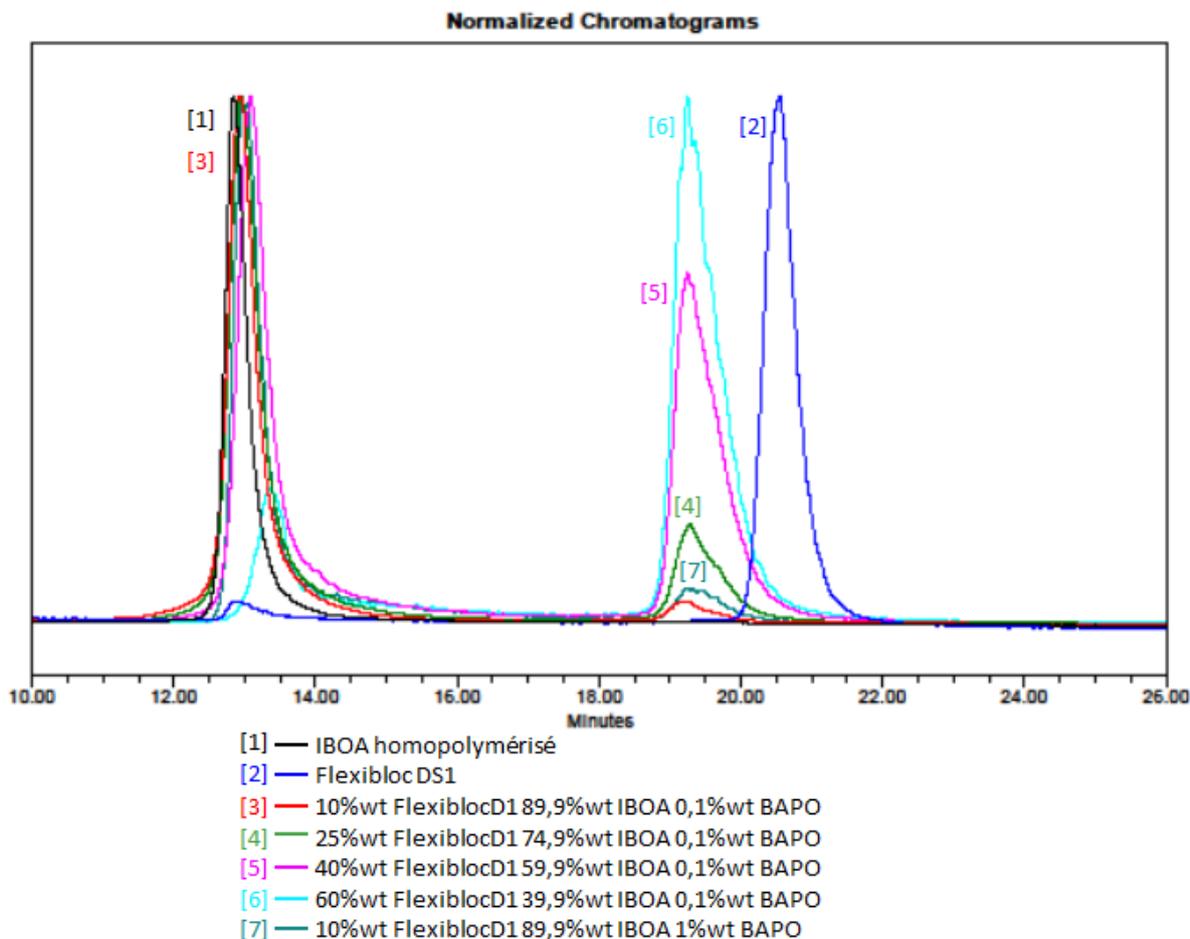


Figure 7 : Analyses en LAC des polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR pour des résines avec le BAPO comme photoamorceur en présence d'IBOA et de Flexibloc D1, le Flexibloc DS1 est aussi présent sur l'élugramme.

Au vu des résultats obtenus, le mécanisme d'amorçage de la photopolymérisation en présence de BAPO et de Flexibloc, proposé précédemment et représenté dans le **Schéma 2**, semble se faire uniquement par la voie (2). Néanmoins, avec l'augmentation de la concentration en fonction alcoxyamine (formulation contenant 60%wt de Flexibloc D1), le copolymère pourrait être obtenu, mais en très faible quantité. Il est donc possible que la polymérisation se fasse partiellement par ouverture du Flexibloc, confirmant les observations faites en RPE, où les radicaux nitroxides étaient consommés lors de la photopolymérisation.

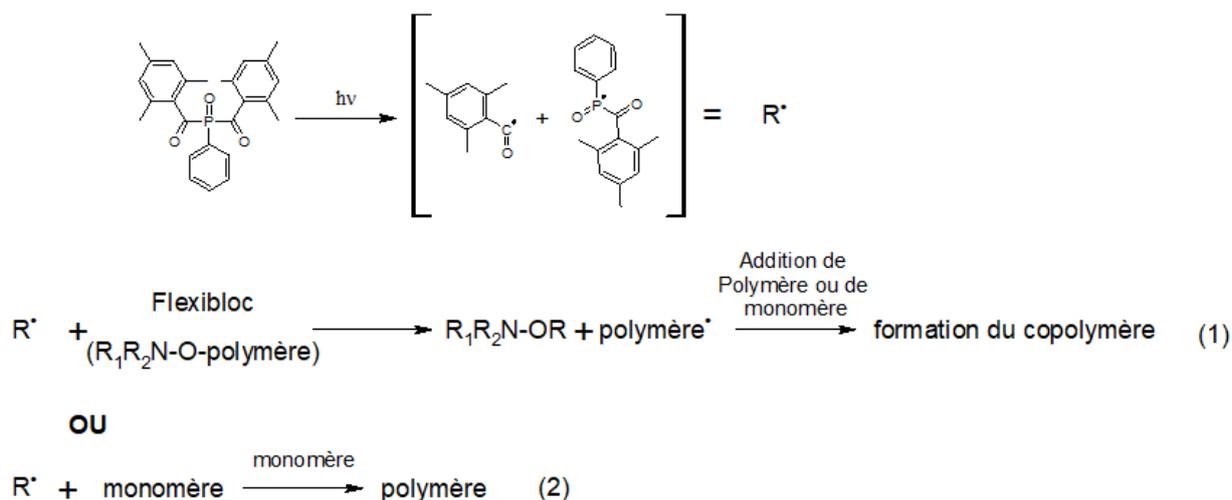


Schéma 2 : Mécanismes proposés pour la polymérisation avec le BAPO.

Les résultats obtenus pour les trois macro-amorceurs (Flexibloc CS1, DS1 et D1) semblent indiquer que la formation du copolymère pourrait être liée à la concentration en fonctions labiles alcoxyamines dans la résine. Cette concentration est liée à la quantité de Flexibloc introduite et à la longueur des chaînes de celui-ci. De ce fait, pour obtenir un copolymère majoritaire, il pourrait être intéressant d'augmenter la fraction de macro-amorceur introduite dans les résines. Toutefois, cela augmenterait grandement la viscosité des formulations, entraînant des difficultés pour la mise en œuvre de ces dernières. Par conséquent, aucun essai pour des systèmes photopolymérisables contenant plus de 60%wt de Flexibloc n'a été réalisé.

2.2. Avec l'ITX

Par la suite, les échantillons obtenus avec l'ITX comme photoamorceur ont été analysés. En effet, le mécanisme proposé pour la photopolymérisation avec ce photoamorceur, en présence du Flexibloc, diffère de celui du BAPO. Avec l'ITX, le Flexibloc aurait un rôle de co-amorceur. De ce fait, la polymérisation par ouverture du Flexibloc semble plus probable avec l'ITX qu'avec le BAPO.

Dans un premier temps, des échantillons contenant 1%wt d'ITX, des quantités variables d'IBOA et de Flexibloc DS1, ont été caractérisés après photopolymérisation (**Figure 8**). Pour les échantillons avec 10% wt et 25% wt du macro-amorceur, les pics correspondant au Flexibloc et à l'homopolymère polyIBOA apparaissent sur l'élugramme. Aucun pic pour des temps

d'éluion intermédiaires n'est visible. Par conséquent, le copolymère n'est pas ou peu formé. Néanmoins, avec 40%wt de Flexibloc DS1 (**annexes Figure S6**), un épaulement est visible sur le pic du Flexibloc DS1. Il est possible que, pour ce système, une faible quantité de copolymère soit formée.

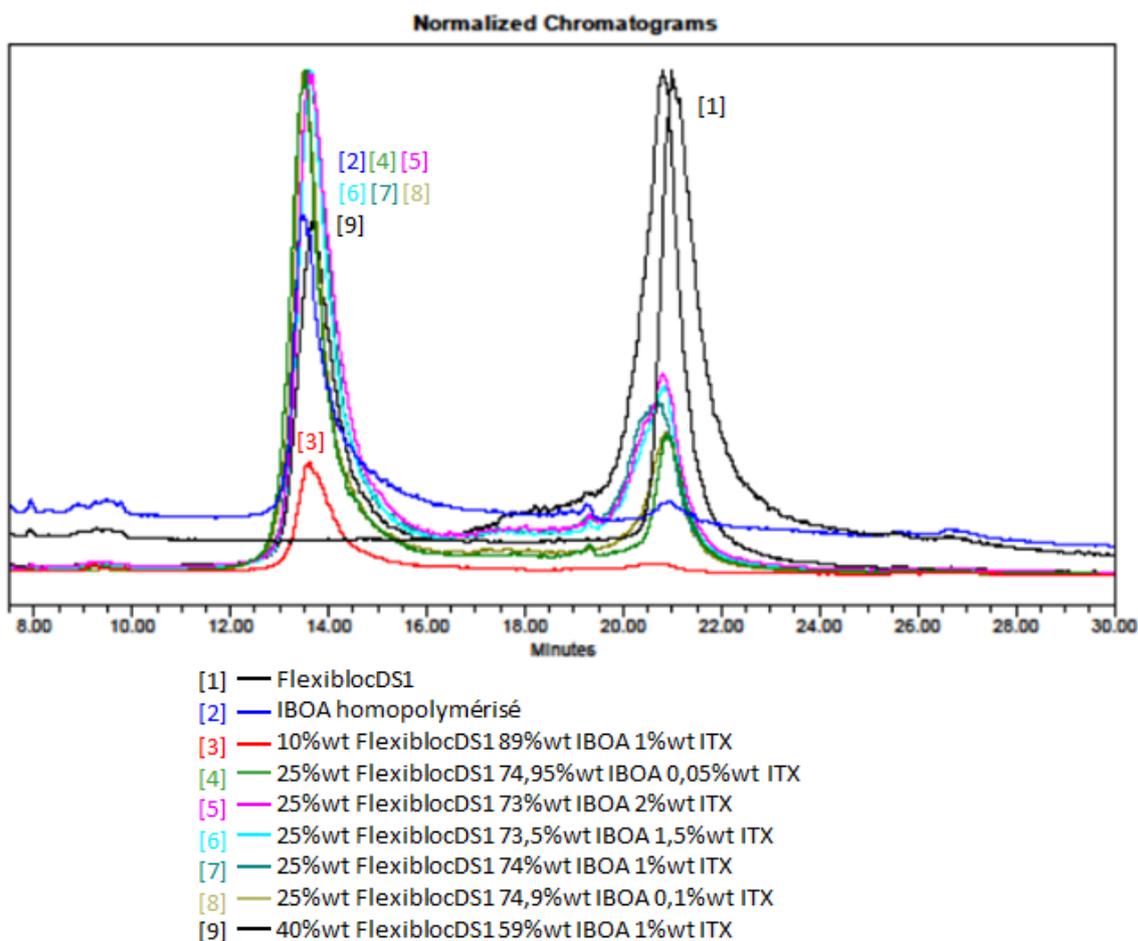


Figure 8 : Analyses en LAC des polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR pour des résines avec l'ITX comme photoamorceur en présence d'IBOA et de Flexibloc DS1.

Avec l'ITX, l'influence de la cinétique de polymérisation, sur la formation du copolymère, a aussi été discutée. Pour ce faire, des échantillons photopolymérisés à partir de résines contenant 25%wt de Flexibloc DS1, 75%wt d'IBOA et une fraction de photoamorceur variant de 0,05% wt à 2%wt, ont été analysés (**Figure 8**). Pour tous ces polymères, les pics du polyIBOA et du Flexibloc sont présents sur l'éluogramme. Pour les temps d'éluion intermédiaires, un retour à la ligne de base est aussi observé. Ainsi, le copolymère ne semble pas être obtenu. La modification de la cinétique par l'augmentation de la concentration en photoamorceur n'a donc pas d'influence sur la formation du copolymère dans ces conditions.

La formation du copolymère à bloc en présence de l'ITX comme photoamorceur paraît plus favorable qu'avec le BAPO. En effet, le copolymère à blocs ne semblait pas être obtenu avec le BAPO, tandis qu'avec l'ITX, il semble possible de former en très faible quantité le copolymère, pour une concentration élevée en Flexibloc DS1 (40%wt de Flexibloc DS1 dans la résine). Il est possible que le Flexibloc ait bien un rôle de co-amorceur avec l'ITX. De plus, avec ce photoamorceur, augmenter la concentration en fonctions alcoxyamine semble favoriser la formation du copolymère. Dans la suite de cette partie, des échantillons obtenus à partir de formulations contenant le Flexibloc D1, en présence d'ITX et d'IBOA, seront donc analysés.

Dans le but d'avoir une quantité importante de fonctions alcoxyamines labiles dans les formulations, le Flexibloc D1 avait été utilisé lors des suivis RT-FTIR en présence d'ITX. Ces suivis cinétiques avaient été réalisés pour des résines contenant de l'IBOA, une fraction de Flexibloc D1 variant entre 10%wt et 60%wt avec 0,1% d'ITX. Les échantillons photopolymérisés ont ensuite été caractérisés en chromatographie LAC. Sur les éluogrammes de ces échantillons, les pics du Flexibloc D1 et du polyIBOA sont toujours visibles (**Figure 9**). Cependant, il n'y a pas de retour à la ligne de base entre les deux pics, sauf pour le polymère contenant 10% de Flexibloc D1 où un épaulement est observé sur le pic du polyIBOA. Pour les échantillons avec plus de 10%wt de Flexibloc D1, une population large est observée pour un temps d'élution de 15min intermédiaire au pic du polyIBOA et du Flexibloc D1. L'intégration de cette population semble aussi augmenter avec la quantité de macro-amorceur. De ce fait, il est possible que le copolymère polyIBOA-Flexibloc soit formé, mais toujours en faible quantité. De plus, il apparaît qu'en augmentant la fraction de Flexibloc D1, la quantité de copolymère formé pourrait augmenter.

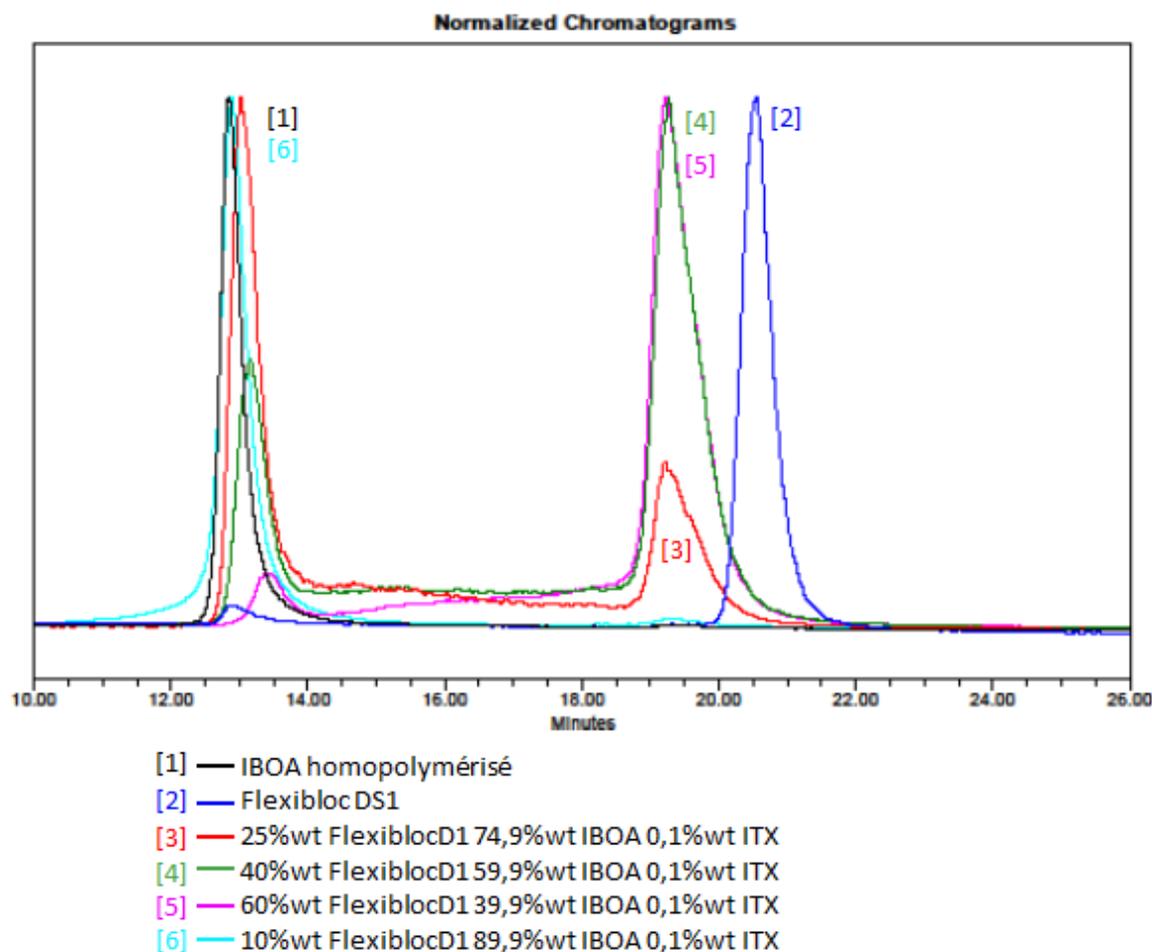


Figure 9 : Analyses en LAC des polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR pour des résines avec l'ITX comme photoamorceur en présence d'IBOA et de Flexibloc D1 ; le Flexibloc DS1 est aussi présent sur l'élugramme.

Les résultats obtenus lors de ces analyses LAC montrent que le mécanisme de photopolymérisation en présence d'ITX ainsi que de Flexibloc proposé dans le chapitre précédent et représenté dans le **Schéma 3** est partiellement correct. En effet, le copolymère étant possiblement formé en faible quantité, indique que le Flexibloc est ouvert pendant la polymérisation et a un rôle de co-amorceur (**voie (1) ; Schéma 3**). Néanmoins, cette faible quantité de copolymère montre que la **voie (2)** proposée sur le schéma reste majoritaire. Comme avec le BAPO, augmenter la concentration en fonctions alcoxyamine semble favoriser la formation du copolymère. Cependant, des concentrations élevées en Flexibloc sont nécessaires pour former une fraction importante de copolymère, entraînant une forte augmentation de la viscosité des résines et rendant la mise en œuvre de ces dernières difficile. De plus, la vitesse de photopolymérisation des systèmes avec l'ITX reste faible, empêchant leur utilisation en impression 3D, où des temps d'irradiation par couche courts sont nécessaires.

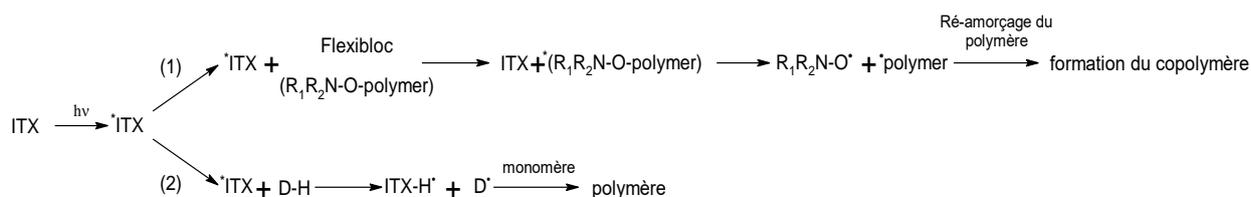


Schéma 3 : Mécanismes proposés pour la polymérisation avec l'ITX.

Au vu des résultats des analyses LAC, pour les deux photoamorceurs, l'obtention du copolymère pourrait être liée à la concentration en fonctions alcoxyamines, mais aussi au Type de photoamorceur utilisé. En effet, l'augmentation de la fraction de Flexibloc semble permettre de former en faible quantité le copolymère à blocs avec les deux photoamorceurs. Mais, avec l'ITX, le copolymère serait présent pour des quantités plus faibles en macro-amorceur qu'avec le BAPO. Par conséquent, le Flexibloc aurait un rôle de co-amorceur en présence d'ITX. Cependant, cela ne semble effectif que pour des quantités élevées de fonctions alcoxyamines (le copolymère étant plus facilement formé en présence de Flexibloc D1).

Le fait que le copolymère ne semble pas formé pour les résines contenant du BAPO, montre que les variations de cinétiques observées en RT-FTIR sont majoritairement causées par l'augmentation de la viscosité, engendrée par l'ajout de Flexibloc. La consommation des radicaux nitroxides ayant été observée en RPE, une faible ouverture du Flexibloc pourrait avoir lieu, mais cela n'est pas suffisant pour former le copolymère.

Dans la suite de cette partie, des échantillons à base de Flexibloc et des différents monomères acryliques obtenus par photopolymérisation, seront analysés afin de déterminer l'influence réelle du macro-amorceur sur les propriétés mécaniques des polymères finaux. Pour cela, plusieurs analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des tests de traction seront menés sur les échantillons formés précédemment, ainsi que pour des polymères imprimés en 3D.

3. Analyses DSC

Des analyses DSC ont été menées pour évaluer l'influence des différents composés sur la température de transition vitreuse (T_g) des matériaux. Cette propriété des polymères est particulièrement importante à connaître. En effet, à cette température, un polymère va passer de son état vitreux à son état caoutchoutique, entraînant un changement des propriétés

mécaniques¹³. Ce faisant, pour qu'un polymère présente de bonnes propriétés mécaniques, il est nécessaire que celui-ci ait une Tg élevée. Dans un premier temps, des polymères sans Flexibloc ont été caractérisés pour déterminer leurs Tg après photopolymérisation. Ensuite, les polymères contenant les macro-amorceurs, et les différents photoamorceurs, ont été analysés pour étudier l'influence de l'introduction des Flexibloc sur la Tg.

Ces analyses DSC étaient faites en deux cycles. Dans un premier temps, une montée en température de -90°C (ou -60°C dans le cas des Flexibloc DS1 et CS1) à 130°C, pour éliminer l'histoire thermique du polymère, ensuite une descente en température de 130°C à -90°C, puis finalement une dernière montée en température de -90°C à 130°C.

3.1. Mesure de Tg des polymères acryliques après photopolymérisation

Comme indiqué précédemment, la première étape de ces caractérisations a été d'évaluer les Tg des différents polymères après photopolymérisation. Pour ce faire, des échantillons à base d'IBOA, de CTFA et de TCDA, obtenus en photopolymérisation en présence de 1% wt de BAPO ont été caractérisés. Les Tg observées pour ces trois échantillons sont de 19,3°C pour le polyCTFA (**annexes Figure S7**), 47,8°C pour le polyTCDA (**annexes Figure S8**) et 96,7°C pour le polyIBOA (**annexes Figure S9**). Ces Tg sont supérieures à celles données par le fournisseur pour le polyTCDA et le polyCTFA (35°C et 10°C respectivement)¹⁴. Pour polyIBOA, la Tg observée est dans la gamme de ce qui est donné dans la littérature (environ 100°C)¹⁵.

La Tg des différents Flexibloc a aussi été mesurée. Pour les Flexibloc CS1 et DS1 les Tg obtenues sont de -34,6°C et -38,3°C respectivement (**annexes Figures S10 et S11**). Dans le cas du D1, sa Tg est de -53,4°C (**annexes Figure S12**). La Tg plus basse du Flexibloc D1 vient du fait que celui-ci est uniquement constitué de polyacrylate de butyle, qui a une Tg d'environ -50°C¹⁶, alors que les Flexibloc DS1 et du CS1 sont des copolymères contenant 80% d'acrylate de butyle et 20% de styrène. Le polystyrène ayant une Tg d'environ 100°C¹⁷, il est normal que les Tg observées pour les Flexibloc DS1 et CS1 soient légèrement plus hautes que celles du D1.

3.2. Influence du taux de conversion

Pour les trois monomères acryliques proposés, les mesures de Tg des polymères associés ont été réalisées sur des échantillons contenant des quantités variables de BAPO (0,05%wt à 1%wt) dans le but d'étudier l'influence du taux de conversion du monomère sur la Tg. Ces polymères ayant été formés lors de suivis RT-FTIR, le taux de conversion de la fonction acrylate est donc connu. Il est apparu que, pour tous les polymères (**Figure 10**), la Tg augmentait avec le taux de conversion. Pour les taux de conversion plus faibles, la fraction du monomère résiduel, n'ayant pas polymérisé, sera piégée dans la matrice polymère. Ce monomère, n'étant pas lié à la matrice, va se comporter comme un plastifiant et donner une mobilité plus élevée aux chaînes polymères, expliquant la diminution des Tg¹⁸⁻²⁰.

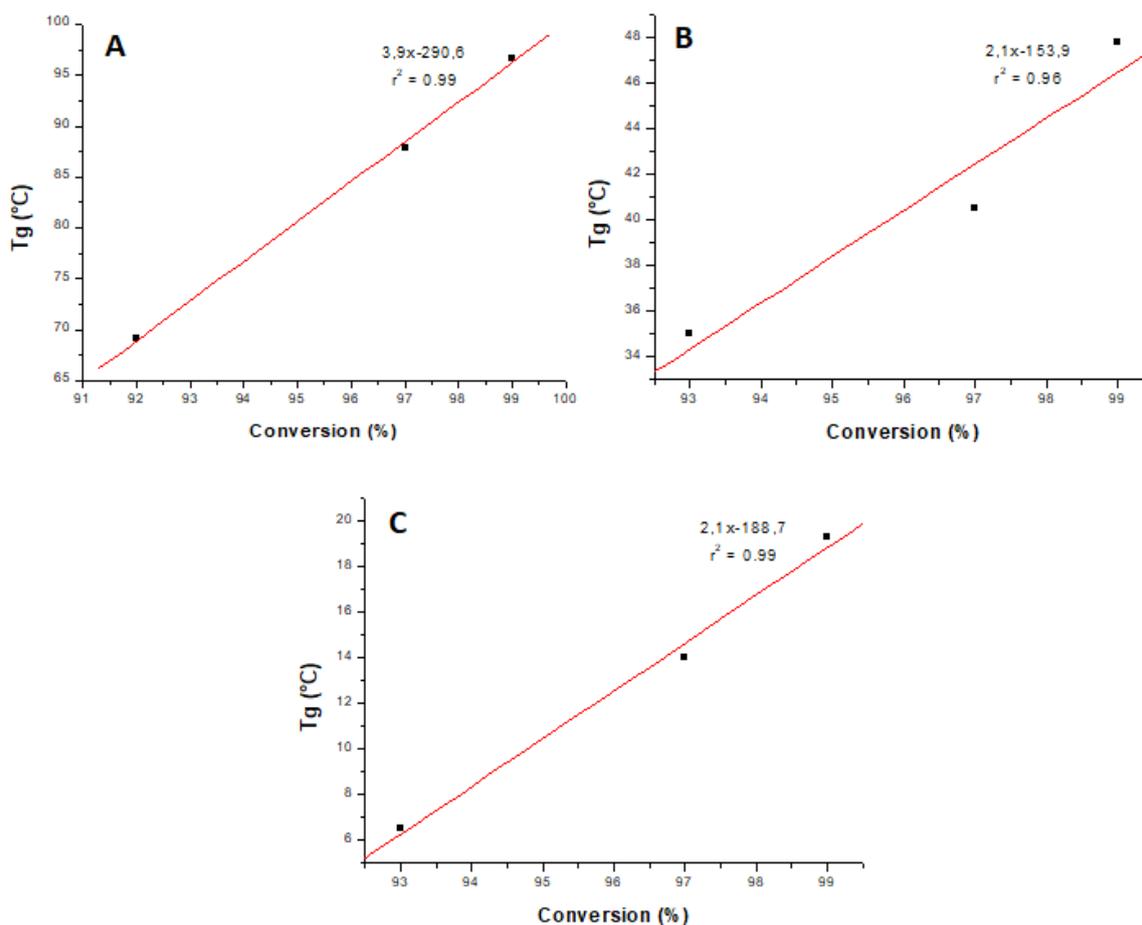


Figure 10 : Tg en fonction du taux de conversion pour des polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR avec : A) de l'IBOA ; B) du TCDA ; C) du CTFA.

L'objectif de cette thèse étant d'obtenir des polymères avec une Tg élevée (propriétés mécaniques élevées), seuls les résultats obtenus avec l'IBOA seront discutés dans la suite de cette sous-partie.

3.3. Avec le BAPO

3.3.1. Influence des différents Flexibloc

Une fois les composés initiaux caractérisés, les analyses DSC ont été réalisées sur des échantillons photopolymérisés à partir de résines contenant 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc (CS1, DS1 ou D1) et 0,1%wt de BAPO. Les polymères étudiés contenaient les différents macro-amorceurs, dans le but de caractériser l'influence de la structure de ces derniers sur la Tg (**Tableau 1**). Ces matériaux avaient été formés lors des suivis RT-FTIR, ainsi il est possible de dire si les changements de Tg sont liés à la présence du macro-amorceur ou bien à des variations du taux de conversion.

Tableau 1 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA.

Systèmes étudiés	99%wt IBOA + 0,1%wt BAPO	10%wt FlexiCS1 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO	10%wt FlexiDS1 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO	10%wt FlexiD1 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO
Taux de conversion (%)	97	95	90	95
Tg (°C)	91,2	81,0	-34,9 67,0	-51,2 83,9

En présence de Flexibloc CS1, une seule Tg est présente sur le thermogramme, celle-ci est de 81,0°C. Avec le DS1 et le D1, deux Tg sont observées sur les thermogrammes. Pour le DS1 les Tg sont de -34,9°C et de 67°C. Pour le D1, elles sont de -51,2°C et de 83,9°C. La présence de ces 2 Tg, dont l'une correspondant aux Flexibloc seuls, couplée aux analyses LAC, montrent bien qu'il existe une macro-séparation de phase^{21,22} et que deux réseaux polymères distincts sont formés lors de la polymérisation. Le fait qu'il n'y ait qu'une seule Tg observable dans le cas du Flexibloc CS1 peut être expliqué par la taille des chaînes des macro-amorceurs. Le Flexibloc CS1 ayant une taille de chaîne nettement plus élevée que les autres macro-amorceurs, il est possible que la Tg basse, liée au CS1, ne soit pas visible à cause de la fraction molaire trop faible de ce dernier, dans le polymère. En outre, la formation du copolymère, pour cet échantillon, n'avait pas été observée lors des analyses LAC. Par conséquent, la présence de cette Tg seule ne peut être reliée à la formation d'un copolymère.

De façon générale, pour des taux de conversion proches, la Tg haute observée pour les trois macro-amorceurs est beaucoup plus basse que celle d'un polymère contenant uniquement de l'IBOA (**Tableau 1**). Avec 2% d'écart entre les taux de conversion (systèmes avec le D1 et le CS1), des différences de 8°C à 10°C sont observées. Les différences entre les taux de conversion étant relativement faibles, il semble possible que la diminution de la Tg ne soit qu'engendrée par l'introduction du Flexibloc. Le copolymère n'ayant pas été formé, le macro-amorceur n'est pas lié à la matrice de polyIBOA. Par conséquent, le macro-amorceur va avoir la même influence que le monomère non-polymérisé, et permettre une mobilité élevée des chaînes polymères, entraînant une diminution de la Tg.

En comparant les Tg des matériaux à base de D1 (chaîne polymère linéaire) et de CS1 (chaîne polymère étoile), qui ont des taux de conversion identiques, il apparaît que leurs Tg hautes sont relativement proches (81,0°C pour le CS1 et 83,9°C pour le D1). Ainsi, la structure du macro-amorceur et la taille des chaînes du macro-amorceur ne semblent pas affecter la Tg haute des polymères. Pour le polymère contenant le DS1, la Tg est inférieure (67°C), mais le taux de conversion du monomère atteint lors de la photopolymérisation est aussi plus faible (5% d'écart). De ce fait, la Tg plus basse de ce matériau peut être majoritairement expliquée par le taux de conversion plus faible observé lors de la photopolymérisation, comme cela avait été montré pour les polymères seuls. A cause de la composition des Flexibloc utilisés (polyacrylate de butyle pour le D1 et polyacrylate de n-butyle-co-styrène pour le DS1 et CS1), les Tg basses diffèrent entre le D1 et le DS1. Il est donc possible de faire varier la Tg basse d'un polymère en modifiant la composition du macro-amorceur.

L'influence des composants initiaux d'une résine sur la Tg ayant été évaluée, il est intéressant d'étudier l'impact des changements de concentrations de ces composants sur l'évolution de la Tg.

3.3.2. Influence de la quantité de macro-amorceur

Afin de déterminer l'influence de la concentration en macro-amorceur sur la Tg, des échantillons contenant une quantité variable de Flexibloc D1 et d'IBOA avec 0,1%wt de BAPO ont été caractérisés après photopolymérisation. Pour les échantillons contenant entre 10%wt et 40%wt de Flexibloc, la Tg devient légèrement plus élevée lorsque la fraction de macro-amorceur augmente (**Tableau 2**). Cependant, les écarts entre les Tg sont relativement faibles

(4°C au maximum). De plus, une augmentation du taux de conversion est aussi observable. Il est donc difficile de dire si cette hausse de la Tg est engendrée par l'augmentation de la concentration en Flexibloc. Il est possible qu'elle ne soit uniquement causée par les taux de conversion plus élevés. Ainsi, l'augmentation de la concentration en Flexibloc n'affecte pas la Tg, jusqu'à 40%wt de ce dernier dans le polymère.

Pour le polymère contenant 60%wt de Flexibloc, la Tg haute est nettement plus faible que pour les autres concentrations en macro-amorceur. Cette Tg plus faible peut être expliquée par la fraction importante de Flexibloc D1 contenue dans le polymère. En effet, le copolymère ne semble être formé qu'en faible quantité pour cet échantillon (**Sous-partie 2.1**). De ce fait, le macro-amorceur n'est que très peu lié à la matrice polymère. Ce dernier peut donc permettre une mobilité plus élevée des chaînes d'IBOA, entraînant des Tg plus basses.

Les mêmes analyses ont été menées pour des échantillons avec du Flexibloc DS1 à la place du D1. Lors de ces caractérisations, les mêmes tendances qu'avec le Flexibloc D1 ont été observées (**annexes Tableau S1**).

Tableau 2 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA, de Flexibloc D1 et de BAPO.

Systèmes étudiés	10%wt FlexiD1 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		25%wt FlexiD1 + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		40%wt FlexiD1 + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		60%wt FlexiD1 + 39,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO	
Taux de conversion (%)	91		92		93		90	
Tg (°C)	-51,2	83,9	-49,6	85,4	-44,5	88,2	-49,0	75,2

3.4. Influence du photoamorceur

Les mécanismes de photopolymérisation étant différents entre le BAPO et l'ITX, l'influence du Type de photoamorceur sur la Tg des polymères a aussi été évaluée. Pour ce faire, des analyses DSC d'échantillons contenant du Flexibloc D1, de l'IBOA et de l'ITX ou du BAPO ont été réalisées, puis les valeurs des Tg ont été comparées. Cette comparaison n'est possible que pour des échantillons contenant 25%wt ou 40%wt de Flexibloc D1, car pour ces polymères, les taux de conversion sont identiques (**Tableau 3**). Ainsi, celui-ci n'aura pas d'impact sur les différences de Tg.

Tableau 3 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA, de Flexibloc D1, de BAPO ou d'ITX.

Systèmes étudiés	25%wt FlexiD1 + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		25%wt FlexiD1 + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		40%wt FlexiD1 + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO		40%wt FlexiD1 + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX	
Taux de conversion (%)	92		92		93		93	
Tg (°C)	-49,6	85,4	-51,4	72,0	-44,5	88,2	-48,6	75,3

En présence d'ITX, la Tg haute des polymères est plus basse que celle des échantillons photopolymérisés avec le BAPO. Lors des analyses LAC (**Sous-partie 2.2**), il a été observé qu'avec 25%wt et 40%wt de Flexibloc D1 en présence d'ITX, une faible quantité de copolymère à blocs était possiblement formée. En revanche, avec le BAPO, le copolymère à blocs n'était pas obtenu. Par conséquent, la plus faible Tg des échantillons avec l'ITX pourrait être liée à la présence de copolymères à blocs.

3.5. Avec l'ITX

3.5.1. Influence des différents Flexibloc

Le copolymère à blocs pouvant être obtenu en faible quantité pour des systèmes à base d'ITX, il est intéressant d'analyser les propriétés thermodynamiques de ces polymères. Pour ce faire, des mesures de Tg ont été réalisées pour les échantillons avec de l'IBOA, 0,1%wt d'ITX, en présence des Flexibloc D1 et DS1. L'objectif a été de montrer, si la structure du macro-amorceur (longueur et composition des chaînes du Flexibloc) avait un impact sur la Tg haute en présence de l'ITX (**Tableau 4**).

Lors de ces caractérisations, il a été observé que les Tg hautes étaient plus basses avec le Flexibloc D1. Pour ce macro-amorceur, les analyses LAC avaient mis en évidence la possible formation d'une faible quantité de copolymères à blocs, ce qui n'était pas le cas des échantillons avec le DS1. Il est donc possible que la diminution de la Tg soit engendrée par la formation du copolymère à blocs. Cependant, les taux de conversion atteints avec le D1 sont plus faibles qu'avec le DS1. Comme cela a été précisé précédemment, la diminution du taux de conversion peut aussi entraîner une baisse de la Tg. De ce fait, les différences de Tg entre le Flexibloc D1

et le DS1 peuvent aussi être expliquées par les écarts entre les taux de conversion. Ainsi, les Tg plus faibles observées avec le D1 peuvent être engendrées par la formation du copolymère, mais aussi par les taux de conversion plus faibles. Finalement, la structure du Flexibloc ne semble pas affecter directement la Tg. L'influence du type de macro-amorceur sur la Tg basse est la même que précédemment et est expliquée par la composition des chaînes de Flexibloc (**annexes Tableau S2**).

Tableau 4 : Résumé des taux de conversion et des Tg hautes 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	Taux de conversion (%)	Tg (°C)	Macro-amorceur	Taux de conversion (%)	Tg (°C)
	D1	92	73,3	DS1	95	88,5
	D1	92	72,0	DS1	97	95,5
	D1	92	75,3	DS1	98	95,5

3.5.2. Influence de la quantité de Flexibloc

L'influence de l'augmentation de la fraction de Flexibloc sur la Tg a aussi été évaluée. Dans un premier temps, avec le Flexibloc D1, pour des fractions massiques comprises entre 10% wt et 40% wt (**Tableau 5**). Il apparaît que la quantité de macro-amorceur n'a pas d'impact sur la Tg. En effet, les Tg hautes et basses restent relativement proches pour ces matériaux. Cependant, avec 60% wt de Flexibloc, une augmentation de la Tg basse est observée (**Tableau 5**). Lors des analyses LAC, il avait été suspecté que l'augmentation de la concentration en Flexibloc pourrait permettre d'augmenter la quantité de copolymère obtenu. Il est possible que la fraction plus élevée de copolymère à blocs entraîne une hausse de la Tg à cause d'un lien plus important entre les matrices de Flexibloc et d'IBOA. De plus, les proportions étant inversées par rapport aux autres échantillons, il est possible que la formation du copolymère à blocs ait une influence plus importante sur la Tg basse expliquant l'augmentation de cette dernière.

Tableau 5 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA, de Flexibloc D1 et d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt FlexiD1 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		25%wt FlexiD1 + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		40%wt FlexiD1 + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		60%wt FlexiD1 + 39,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX	
Taux de conversion (%)	92		92		92		92	
Tg (°C)	/	73,2	-51,4	72,0	-48,6	75,3	-42,1	80,7

Avec le DS1, une augmentation des Tg est observée entre 10%wt et 25%wt de macro-amorceur (**Tableau 6**). Le taux de conversion atteint étant plus élevé pour le polymère contenant 25%wt de DS1, il est normal que sa Tg soit plus élevée. En effet, le polymère contiendra moins de monomère résiduel, et donc la mobilité des chaînes sera réduite. Les Tg pour les polymères contenant 25%wt et 40%wt de Flexibloc sont similaires à cause des taux de conversion identiques pour ces deux échantillons. Cependant, avec 60%wt de Flexibloc DS1, la Tg haute est plus basse que pour les autres polymères. Comme précédemment, la diminution de Tg est majoritairement causée par la fraction très importante de Flexibloc. En effet, celui-ci n'est pas lié à la matrice d'IBOA et permet donc une mobilité plus élevée des chaînes polymères, expliquant ainsi la plus faible Tg observée pour ce polymère.

Tableau 6 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA, de Flexibloc DS1 et d'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt FlexiDS1 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		25%wt FlexiDS1 + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		40%wt FlexiDS1 + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		60%wt FlexiDS1 + 39,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX	
Taux de conversion (%)	95		97		98		99	
Tg (°C)	-36,7	88,5	-27,6	95,5	-24,1	95,1	-23,7	67,4

4. Tests de traction

Des tests de tractions ont été réalisés pour les objets obtenus lors des impressions 3D. L'objectif de ces analyses a été de caractériser l'influence du monomère et du Flexibloc sur les

propriétés mécaniques des polymères. L'influence de l'orientation de l'objet lors de l'impression a aussi été évaluée. Dans cette partie, aucun échantillon contenant de l'IBOA n'a été caractérisé. En effet, il n'a pas été possible d'imprimer des objets en 3D bien définis avec ce monomère (**Sous-partie 1 de ce chapitre**), contrairement aux monomères CTFA et TCDA.

Dans un premier temps, l'influence de l'ajout de Flexibloc sur les propriétés mécaniques a été évaluée. Ainsi, des éprouvettes imprimées en 3D pour des résines contenant 1%wt de BAPO, dans le monomère CTFA en présence ou non de Flexibloc DS1 ont été caractérisées.

Pour des échantillons sans Flexibloc l'allongement maximal atteint et la contrainte à la rupture sont plus faibles que pour les polymères avec le DS1 (**Figure 11**). Lors des analyses LAC (**Sous-partie 2 de ce chapitre**), il avait été montré que la formation de copolymères Flexibloc-CTFA était peu probable. Ainsi, le Flexibloc n'étant pas lié à la matrice polymère, va avoir un rôle de plastifiant et permettre d'obtenir des objets plus souples²⁰. Ce rôle semble confirmé par les tests de traction. Toutefois, l'influence du Flexibloc sur les propriétés mécaniques reste très faible pour ces formulations.

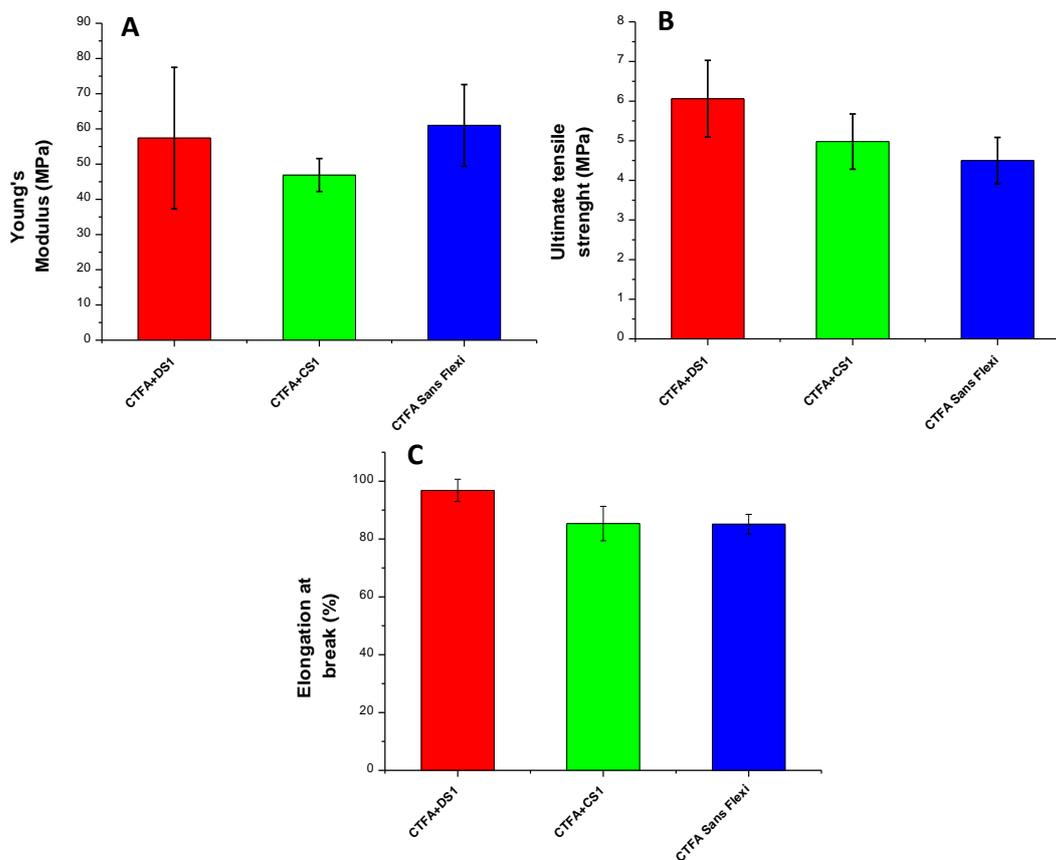


Figure 11 : Tests de traction pour des éprouvettes obtenues en impression 3D avec des résines à base de : 1%wt BAPO dans le CTFA avec en rouge : 10%wt de DS1, en vert : 10%wt de CS1, en bleu : sans Flexibloc. A) modules de Young, B) contraintes à la rupture, C) allongements à la rupture.

L'influence de la structure du Flexibloc sur les propriétés mécaniques a aussi été évaluée. Dans cette optique, des tests de tractions ont été réalisés pour des polymères contenant le Flexibloc CS1 (**Figure 11**). En comparant les résultats obtenus en présence du CS1 à ceux avec le DS1, il apparaît qu'il n'existe qu'une faible différence entre les propriétés mécaniques des polymères contenant ces deux macro-amorceurs. De plus, ces écarts sont compris dans les zones d'incertitudes des mesures. Par conséquent, la structure du Flexibloc n'a pas un impact important sur les propriétés mécaniques des polymères imprimés en 3D. Cela avait été aussi observé lors des analyses DSC de ces échantillons imprimés, où les écarts de Tg étaient relativement faibles (Tg = 19,3°C avec le DS1 ; Tg = 20,9°C avec le CS1 (**Figure S13 et S14**)).

Il est à noter que l'influence de la structure du Flexibloc a aussi été caractérisée pour des éprouvettes imprimées en 3D à partir du monomère TCDA (**annexes Figure S15**). A nouveau, la structure du macro-amorceur n'affecte pas les propriétés mécaniques comme ce qui a été observé avec le polyCTFA. Il est à remarquer que la caractérisation des propriétés mécaniques, pour des objets imprimés en 3D pour des résines avec uniquement du TCDA et du BAPO n'a pas été possible. En effet, les impressions 3D avec le TCDA sans Flexibloc n'ont pas fonctionné (**Sous-partie 1 de ce chapitre**).

Par la suite, des analyses ont été réalisées pour des éprouvettes obtenues en impression 3D à partir de résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1, 1%wt de BAPO, dans 89%wt de monomère. Les échantillons analysés dans cette partie contenaient le polyTCDA ou le polyCTFA, dans le but de mettre en évidence l'influence de la structure de l'homopolymère, et donc de la Tg, sur les propriétés mécaniques.

Il a été observé que les éprouvettes à base de polyCTFA sont nettement plus souples que celles contenant le polyTCDA (**Figure 12**). Pour ces dernières, le module de Young et la contrainte à la rupture, sont supérieurs à ce qui est observé avec le polyCTFA. Ces différences de propriétés mécaniques sont expliquées par la Tg des polymères. Les éprouvettes à base de polyCTFA ont une Tg de 20,9°C (**annexes Figure S14**), proche de la température ambiante, contrairement aux éprouvettes avec le polyTCDA, qui ont une Tg supérieure à la température ambiante (Tg = 39,1°C ; **annexes Figure S16**). De ce fait, dans les conditions des analyses, le polyCTFA se trouve dans sa zone d'élasticité et a un comportement de matériau flexible, à l'inverse des éprouvettes à base de polyTCDA, qui ont un comportement de matériaux rigides et cassants.

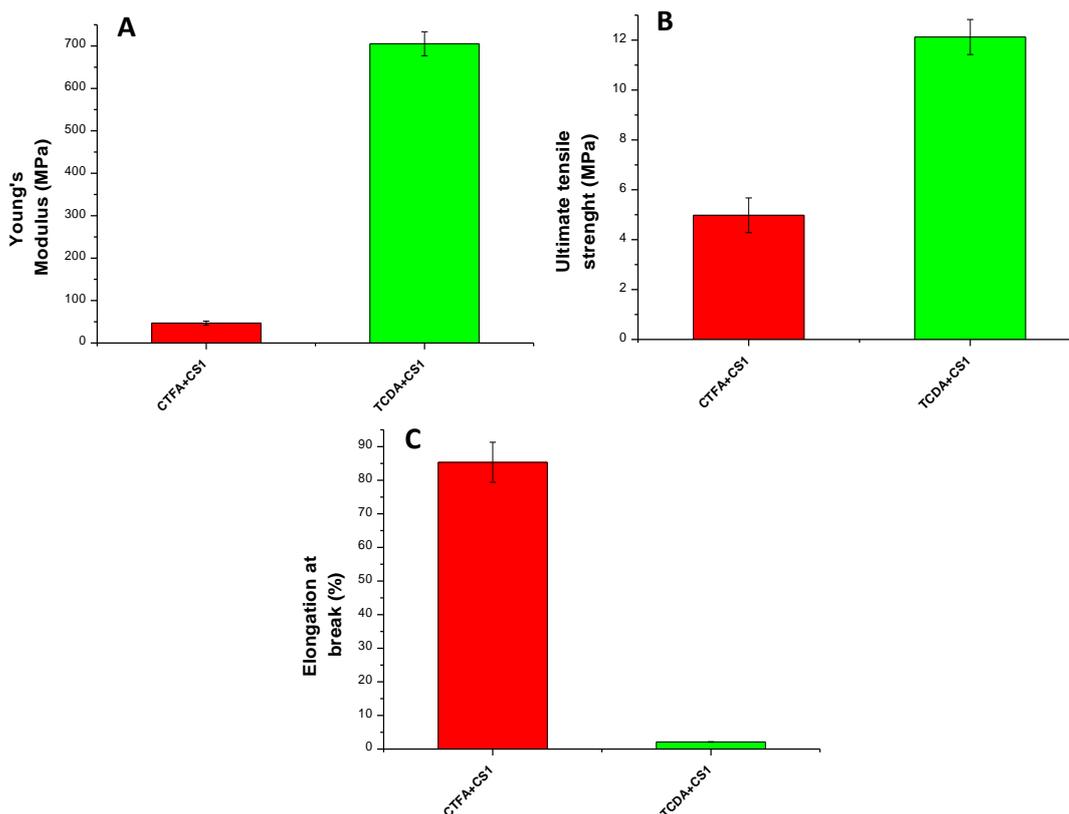


Figure 12 : Tests de traction pour des éprouvettes obtenues en impression 3D avec des résines à base de : 10%wt de Flexibloc CS1, 1%wt de BAPO et en rouge : 89%wt de CTFA, en vert : 89%wt de TCDA. A) modules de Young, B) contraintes à la rupture, C) allongements à la rupture.

Une fois l'influence des composants d'une résine sur les propriétés mécaniques évaluée, l'impact de l'orientation de l'impression a été analysé. Cette influence a été discutée pour les résines à base de CTFA, car l'impression 3D des éprouvettes dans plusieurs orientations n'a été possible qu'avec ce monomère.

Pour montrer si l'orientation de l'impression 3D avait un impact sur les propriétés mécaniques, des éprouvettes de tractions ont été imprimées dans deux directions différentes : à plat sur la plateforme d'impression et à 90° par rapport à la plateforme, avec la résine contenant 89%wt de CTFA, 10%wt de Flexibloc CS1 et 1%wt de BAPO (**Figure 13**). Il est à noter que les paramètres d'irradiation étaient identiques pour les deux orientations. Cependant, pour que les éprouvettes ne soient pas déformées, il a été nécessaire de ralentir la vitesse de déplacement de la plateforme et d'ajouter des supports au modèle. En effet, à cause de la viscosité de la résine, lorsque la vitesse de déplacement de la plateforme était de 3mm/s, les éprouvettes, imprimées à 90° de la plateforme, étaient partiellement décollées, résultant en des objets déformés et mal définis. De plus, sans les supports, il n'était pas possible d'imprimer correctement la partie centrale des éprouvettes (**Sous-partie 1 de ce chapitre**). Pour ces impressions, la vitesse de déplacement de la plateforme a donc été fixée à 1mm/s.

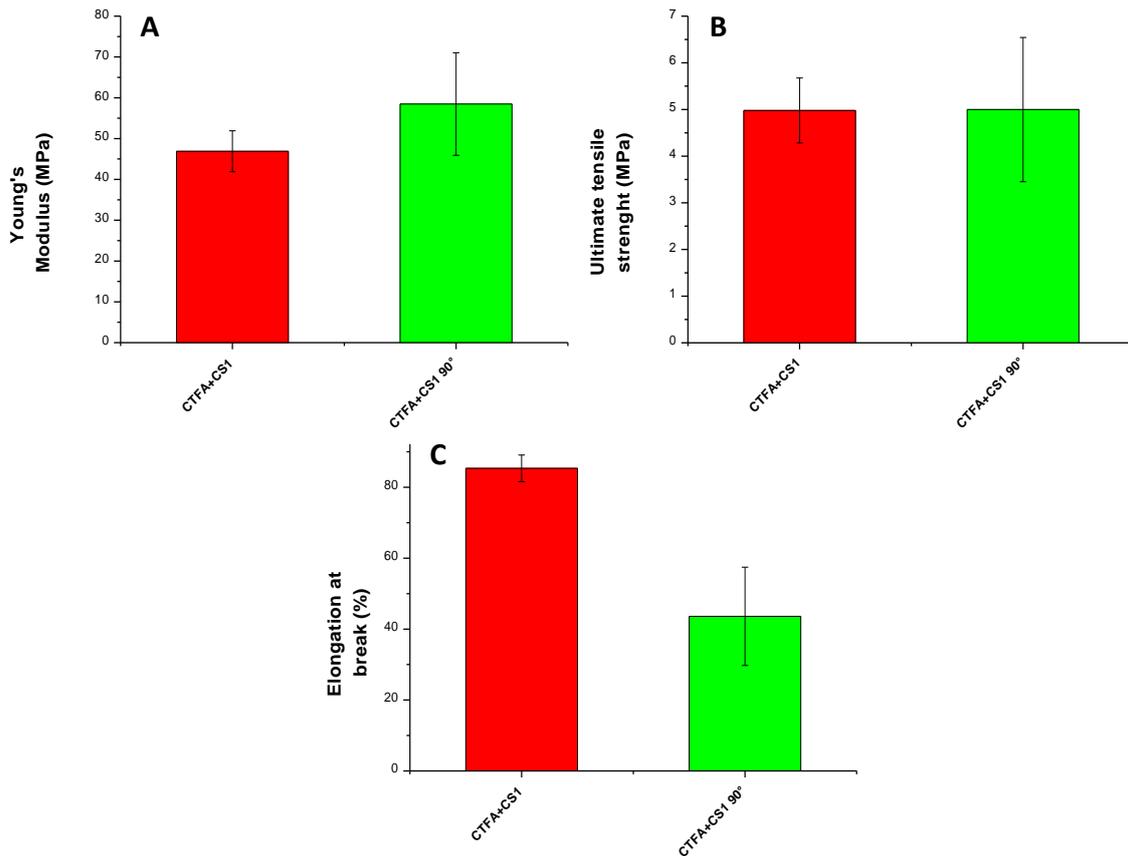


Figure 13 : Tests de traction pour des éprouvettes obtenues en impression 3D avec des résines contenant : 10%wt de Flexibloc CSI, 1%wt de BAPO et 89%wt de CTFA, pour deux orientations d'impression en rouge : à plat sur la plateforme, en vert : à 90° de la plateforme. A) modules de Young, B) contraintes à la rupture, C) allongements à la rupture.

Lors des tests de tractions, il a été observé que l'orientation de l'objet lors de l'impression, n'impactait pas le module de Young ainsi que la contrainte à la rupture. En effet, les propriétés mécaniques ne diffèrent que très faiblement entre les deux orientations de l'impression. Néanmoins, l'allongement à la rupture des éprouvettes imprimées à plat sur la plateforme est nettement plus élevé que pour celles imprimées orthogonalement à la plateforme. Lors de l'impression à 90° des éprouvettes, des supports ont été ajoutés sous la partie centrale des modèles. L'ajout de ces supports a pu introduire des défauts dans la partie centrale de l'éprouvette, pouvant résulter en de moins bonnes propriétés d'allongements des polymères. Par conséquent, les différences de propriétés mécaniques observées entre les deux types d'éprouvette peuvent être liées à l'ajout de support. Ces résultats montrent que l'orientation de l'impression ne semble pas avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques.

5. Analyse AFM

Pour analyser la structuration au cœur des polymères, des analyses AFM en Peak-Force ont été réalisées. L'objectif de ces caractérisations était de voir si il existait une nano-séparation de phase ou une micro-séparation de phase entre les polymères photogénérés et le Flexibloc. En effet, en fonction de la taille et du type de structuration, il est possible de dire si le copolymère à blocs a été formé²³. Avant d'être observés en AFM, les échantillons ont été coupés et préparés en microtomie à l'IS2M, afin d'avoir une surface lisse et d'éviter les défauts qui pourraient fausser les analyses. Les échantillons ont été observés en rugosité et en adhésion.

5.1. Avec le BAPO

5.1.1. Influence du Flexibloc

Dans un premier temps, un échantillon photopolymérisé ne contenant que de l'IBOA et 0,1%wt de BAPO a été analysé en AFM (**Figure 14**). Des zones avec des adhésions faibles (en foncé sur les images), ainsi que des zones avec des adhésions élevées (en clair sur les images (**Figure 14B et D**)) sont observables sur les images AFM. Il existe donc une texturation du matériau, uniquement causée par le polyIBOA. Ce résultat est surprenant, mais a été observé avec une excellente reproductibilité.

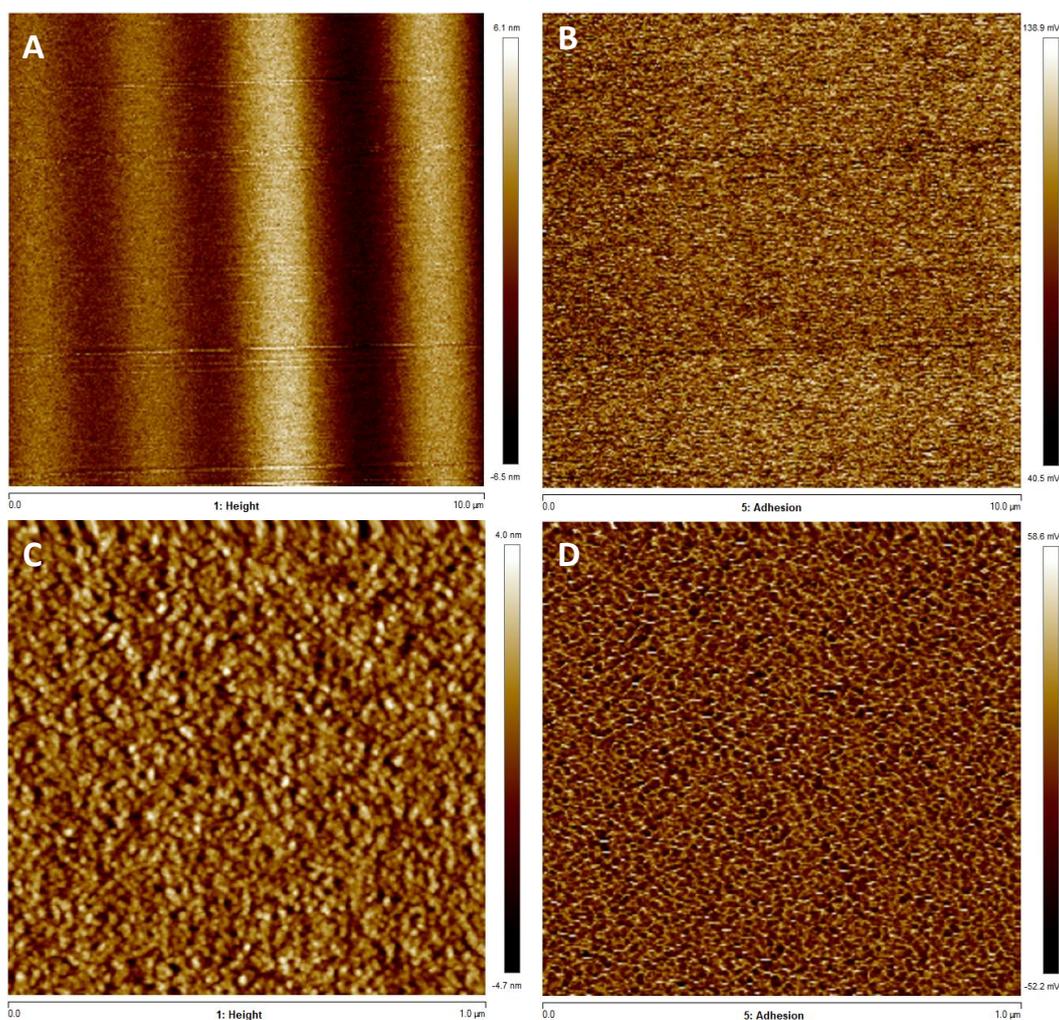


Figure 14 : Images AFM d'un échantillon contenant 99,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO, polymérisé sous une LED à 405nm ; 10µm*10µm : A) en rugosité, B) en adhésion ; 1µm*1µm : C) en rugosité, D) en adhésion.

Dans le but de montrer l'influence du Flexibloc sur la structuration, un polymère avec 10%wt de Flexibloc DS1, 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO a été analysé (**Figure 15**). Pour cet échantillon, des inclusions avec des adhésions élevées (zones claires) dans des domaines de faible adhésion (zones foncées) sont observées. De plus, des zones de faible adhésion, possiblement liées à la texturation du polyIBOA, parcourent l'ensemble de l'échantillon. Ces analyses mettent en évidence la présence de deux phases : la phase molle, celle avec l'adhésion la plus élevée, correspondant au Flexibloc DS1, et la phase rigide, liée au polyIBOA, correspondant aux zones avec une adhésion plus faible. Toutefois, la taille des inclusions de Flexibloc est relativement importante, celle-ci est comprise entre 150nm et 600nm. Par conséquent, la séparation de phase se fait à l'échelle microscopique, confirmant les analyses LAC (**Sous-partie 2 de ce chapitre**) et l'absence de copolymères à blocs. En effet, si le copolymère à blocs avait été obtenu, des structures avec des tailles de l'ordre de la dizaine de nanomètres seraient alors observées²³. Finalement, la transparence de ces échantillons,

observée dans le chapitre précédent, était probablement engendrée par la faible différence entre les indices de réfraction du polyIBOA et du Flexibloc DS1.

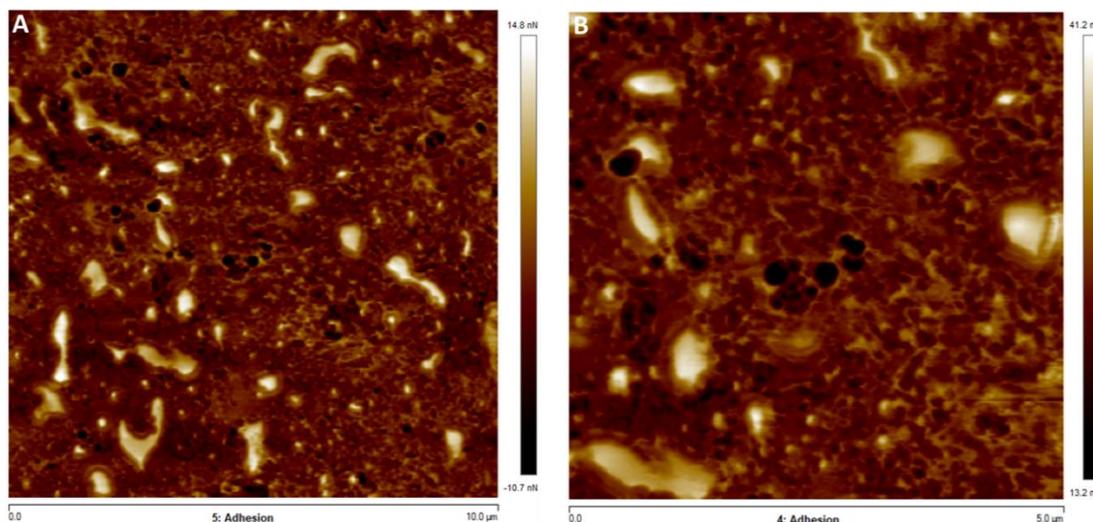


Figure 15 : Images AFM en adhésion d'un échantillon contenant 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt de BAPO, polymérisé sous une LED à 405nm : A) zone de 10µm*10µm, B) zoom sur le centre de l'image (zone de 5µm*5µm).

De façon générale, lors de ces caractérisations, les zones de faibles adhésions correspondent aux différents polymères (polyIBOA, polyTCDA, polyCTFA) présents dans les matériaux, tandis que les zones de fortes adhésions correspondent au Flexibloc (DS1, D1 ou CS1).

5.1.2. Influence de la concentration en Flexibloc

En comparant les images obtenues pour des polymères contenant entre 10% wt et 40% wt de Flexibloc DS1, en présence de polyIBOA et de BAPO, il est possible de montrer l'impact de la quantité de macro-amorceur sur la structuration. Avec 10% wt de macro-amorceur une matrice de polyIBOA avec des inclusions de Flexibloc est formée (**Figure 16A et 16B**). Avec 40% wt de Flexibloc DS1 (**Figure 16C et 16D**), celui-ci forme un réseau continu avec des inclusions de polyIBOA. Par conséquent, en augmentant la quantité de Flexibloc, il est possible de modifier la micro-structuration du polymère et d'inverser les phases constituant la microstructure. Cependant, pour les deux échantillons, la taille des domaines reste élevée (150nm-600nm), confirmant que le copolymère à blocs n'a pas ou peu été formé.

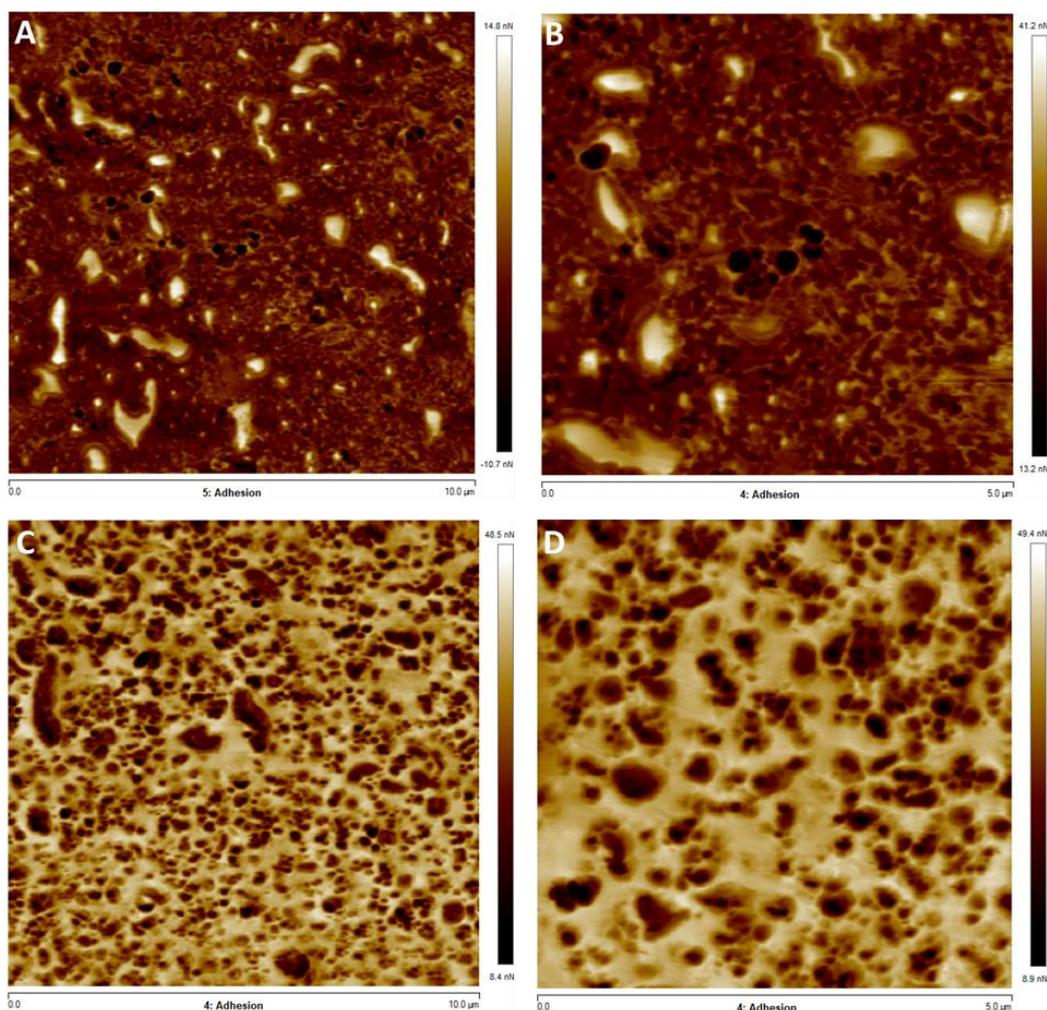


Figure 16 : Images AFM en adhésion d'échantillons polymérisés sous une LED à 405nm pour une résine contenant : 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt de BAPO : A) zone de 10 μ m*10 μ m, B) zoom sur le centre de l'image (zone de 5 μ m*5 μ m) ; et pour une résine contenant 59,9%wt d'IBOA, 40%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt de BAPO C) zone de 10 μ m*10 μ m, D) zoom sur le centre de l'image (zone de 5 μ m*5 μ m).

5.1.3. Influence de la cinétique de polymérisation

Avec le BAPO comme photoamorceur, les analyses AFM ont aussi été réalisées pour un système contenant 10%wt de Flexibloc CS1 dans le TCDA en présence d'une concentration variable du photoamorceur (0,1%wt et 1%wt). Ces caractérisations avaient été réalisées en début de projet. A ce moment, seul le Flexibloc CS1 avait été fourni par le partenaire Arkema et donc les polymères ne contenaient que ce macro-amorceur. Ces caractérisations en AFM n'ont pas été poursuivies par la suite avec le polyTCDA en présence du Flexibloc DS1, car les analyses LAC semblaient montrer que le copolymère n'était pas obtenu avec ces deux composés. L'objectif de ces analyses a été d'étudier si la cinétique de photopolymérisation avait

une influence sur la structuration obtenue. En effet, avec ces deux systèmes, des cinétiques de polymérisation relativement différentes avaient été observées lors des suivis RT-FTIR.

Pour les deux polymères, les analyses ont permis de mettre en évidence une structuration très proche entre les deux échantillons (**Figure 17A et 17B**). Des zones de polyTCDA (plus faible adhésion, en foncée sur les images) entourées de Flexibloc (forte adhésion en clair sur les images) sont observées, pour les deux systèmes. De ce fait, pour ces formulations, la cinétique n'a pas d'impact sur la structuration. Dans les zones liées au polyTCDA une texturation avec des structures de faibles tailles (moins de 100nm) est observable. Cependant, cette texturation est uniquement causée par le polyTCDA et n'indique pas la présence de copolymères. En effet, les analyses LAC n'avaient pas montré la formation de copolymères à blocs pour ces échantillons.

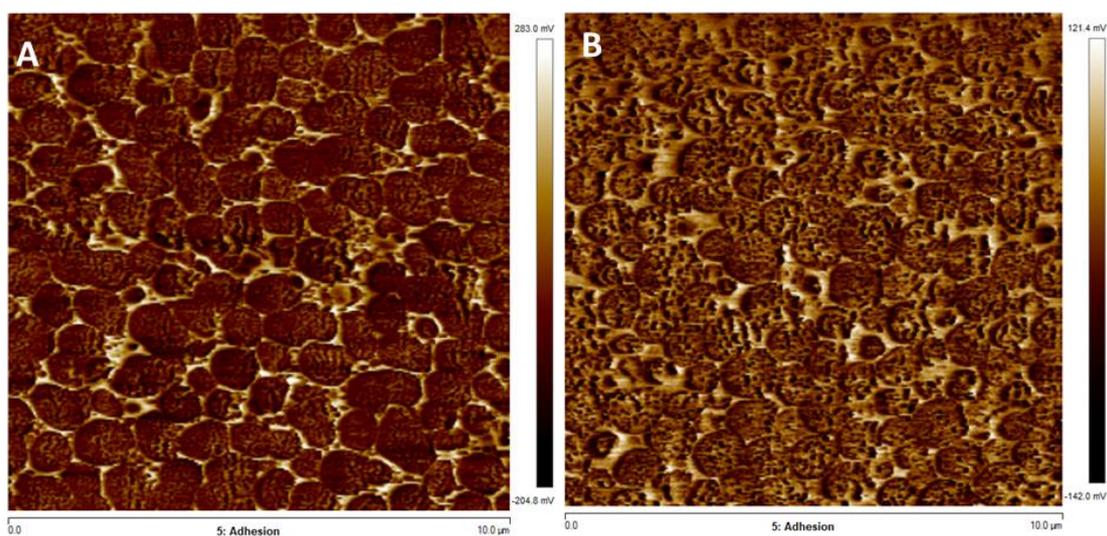


Figure 17 : Images AFM en adhésion (zones de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) d'un échantillon polymérisé sous une LED à 405nm pour des résines contenant 10%wt de Flexibloc CS1, dans le TCDA avec une quantité variable de BAPO, A) avec 0,1%wt de BAPO, B) avec 1%wt de BAPO.

5.1.4. Analyses AFM d'un système à base de CTFA

Des analyses AFM ont aussi été effectuées pour un polymère formé à partir d'une résine contenant 89%wt de monomère CTFA, 10%wt de Flexibloc CS1 et 1%wt de BAPO. Comme avec le TCDA, ces analyses avaient été réalisées en début de projet, où seul le Flexibloc CS1 était disponible pour former des échantillons. Le but de ces caractérisations était de voir si une nanostructuration du polymère était obtenue. En effet, les analyses LAC n'avaient pas permis de vérifier la formation du copolymère à blocs en présence du polyCTFA à cause de la mauvaise

solubilité de ce dernier dans les solvants utilisés. Ainsi, si une nano-séparation de phase était observée pour ces matériaux, cela pourrait indiquer la formation du copolymère à blocs.

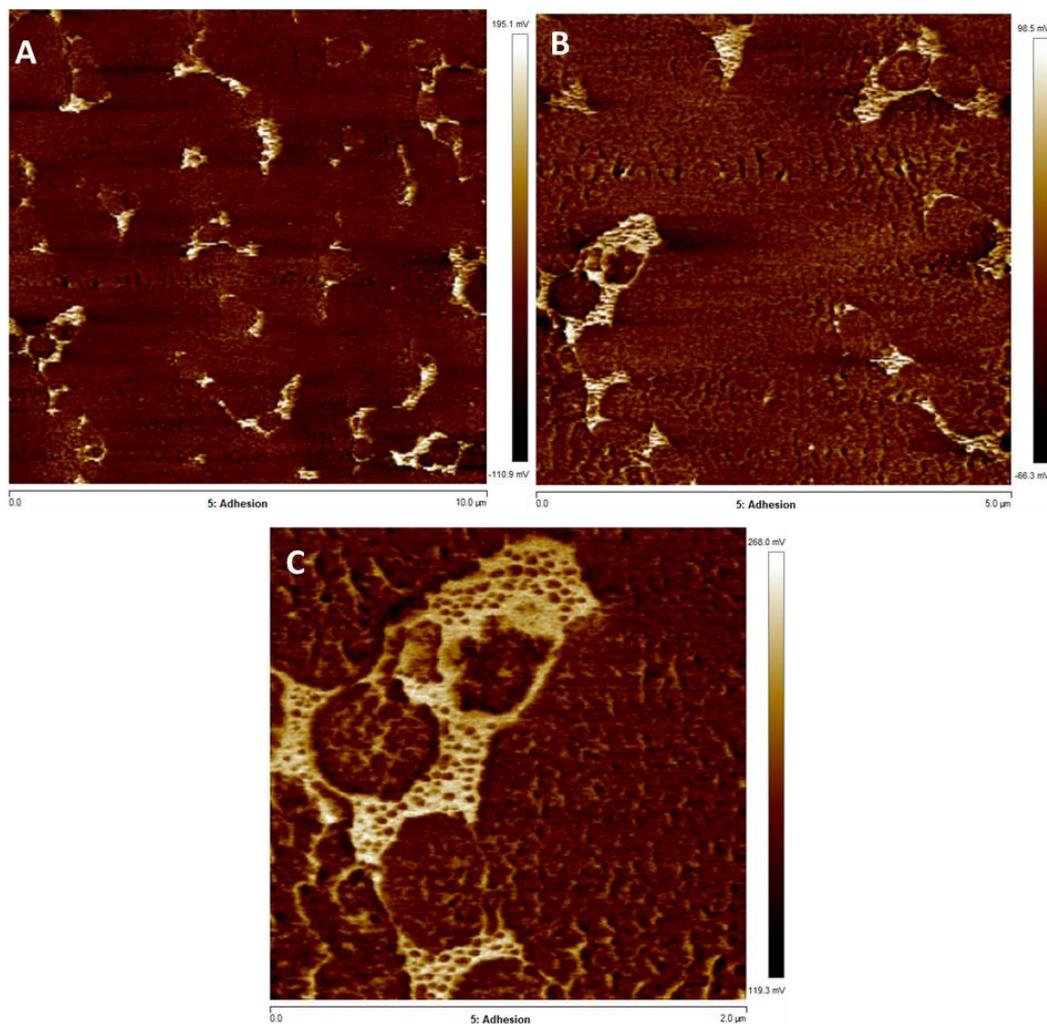


Figure 18 : Images AFM en adhésion d'un échantillon polymérisé sous une LED à 405nm pour une résine contenant 89%wt de CTFA, 10%wt de Flexibloc CSI et 1%wt de BAPO : A) zone de 10 μ m*10 μ m, B) zoom sur une structure de la partie gauche de l'échantillon (zone de 5 μ m*5 μ m) C) zoom sur une structure de la partie gauche de l'échantillon (zone de 2 μ m*2 μ m).

Pour ces polymères, des inclusions de Flexibloc avec des tailles importantes dans une matrice de polyCTFA peuvent être observées (**Figure 18A et 18B**). Des structures de plus petite taille, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, sont aussi présentes dans ces échantillons. Des zones de forte adhésion en forme de zébrures sont visibles dans les domaines de polyCTFA (**Figure 18C**). Ces structures pourraient indiquer que le copolymère à blocs est partiellement formé. Néanmoins, ce dernier ne serait pas majoritaire. En outre, il est possible que ces zébrures correspondent à une texturation entraînée par le polyCTFA, comme cela avait déjà été observé avec le polyIBOA. Ces caractérisations AFM n'ont pas été poursuivies par la suite avec le CTFA, car la formation du copolymère, avec ce monomère, semblait improbable

Les analyses AFM des échantillons photopolymérisés à partir du BAPO en présence de Flexibloc (CS1 ou DS1) et des différents monomères (CTFA, TCDA, IBOA) ont montré qu'une macro-séparation de phases était présente dans les polymères obtenus. Ces résultats indiquent que le copolymère n'est probablement pas formé, ce qui est en accord avec les analyses LAC.

Par la suite, des analyses AFM ont été menées pour des échantillons formés à partir de l'ITX comme photoamorceur. En effet, les analyses LAC semblaient indiquer la possible formation du copolymère à blocs pour certains systèmes photopolymérisés avec ce photoamorceur.

5.2. Influence du type de photoamorceur

Afin d'évaluer l'influence du photoamorceur sur la structuration, des échantillons à base de polyIBOA, de Flexibloc DS1, en présence d'ITX ou de BAPO ont été caractérisés.

En s'intéressant aux échantillons avec 10%wt de Flexibloc DS1, 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de photoamorceur, il semble exister, pour les deux échantillons, la même matrice de polyIBOA parcourue par des zones de Flexibloc (**Figure 19A et 19B**). Toutefois, la taille des inclusions en présence d'ITX est généralement plus faible (100nm à 300nm) qu'en présence de BAPO (150nm à 600nm). Pour des échantillons contenant 40%wt de Flexibloc DS1, une matrice de Flexibloc avec des inclusions de polyIBOA est observable pour les deux photoamorceurs (**Figure 19C et 19D**). Cependant, avec l'ITX, la structure est moins régulière qu'avec le BAPO. Contrairement à ce qui avait été observé avec 10%wt de macro-amorceur, la taille des structures est similaire (200-500nm) avec les deux photoamorceurs. Finalement, le Type de photoamorceurs utilisés ne semble pas avoir un impact notable sur la micro-structuration, en présence d'une quantité importante de Flexibloc DS1. En effet, les structures observées restent globalement comparables. Néanmoins, il est possible d'obtenir des domaines avec des tailles plus petites pour les résines contenant l'ITX, pouvant être expliqués par la présence éventuelle d'une faible quantité de copolymères à blocs.

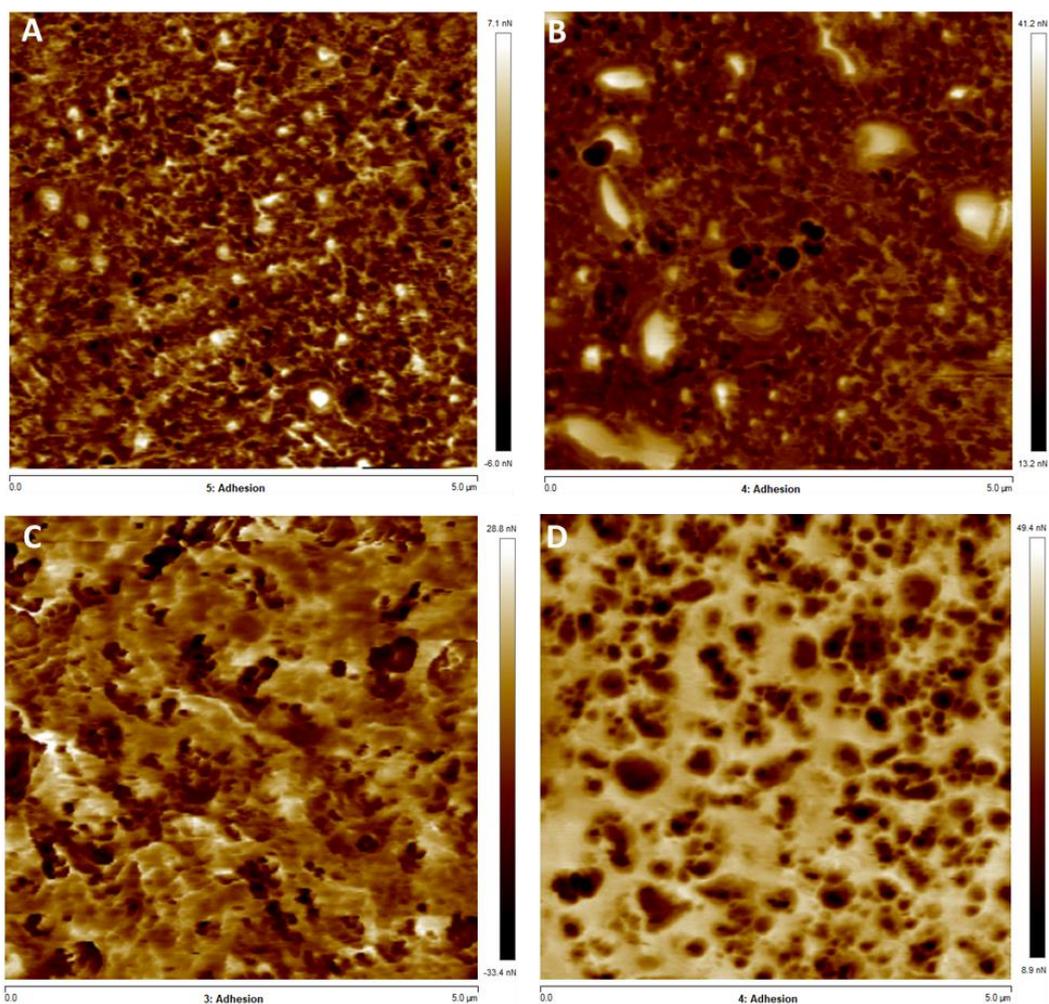


Figure 19 : Images AFM en adhésion d'échantillons polymérisés sous une LED à 405nm pour des résines contenant : A) 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt d'ITX (zone de 5 μ m*5 μ m), B) 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt de BAPO (zone de 5 μ m*5 μ m), C) 59,9%wt d'IBOA, 40%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt d'ITX (zone de 5 μ m*5 μ m), D) 59,9%wt d'IBOA, 40%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt de BAPO (zone de 5 μ m*5 μ m).

5.3. Avec l'ITX

5.3.1. Influence de la concentration en Flexibloc

La suite des analyses AFM a été consacrée aux polymères obtenus avec l'ITX. Comme avec le BAPO, l'influence de la concentration en Flexibloc sur la micro-structuration a aussi été étudiée. Pour ce faire, des polymères contenant une fraction variable de Flexibloc DS1, dans l'IBOA, avec 0,1%wt d'ITX ont été analysés.

Avec 10%wt de Flexibloc DS1, une matrice rigide de polyIBOA (zones foncées) avec des inclusions de zones souples correspondant au macro-amorceur (zones claires), sont

observables (**Figure 20A**). L'ensemble de l'échantillon semble être parcouru par des zones de Flexibloc DS1. Toutefois, il est aussi possible que ces zones de faibles adhésions correspondent à la texturation engendrée par le polyIBOA. Pour le polymère avec 25%wt de DS1, un réseau de Flexibloc entourant des domaines larges de polyIBOA est observé (**Figure 20B**). La texturation inhérente au polyIBOA est aussi visible dans les domaines propres à ce polymère. Enfin, avec 40%wt de Flexibloc DS1, celui-ci forme un réseau continu avec des inclusions de polyIBOA (**Figure 20C**). Par conséquent, en augmentant la quantité de Flexibloc, il est possible de modifier la micro-structuration du polymère et, comme avec le BAPO, d'inverser les phases à partir de 40%wt de macro-amorceur dans l'échantillon. Cependant, pour tous les échantillons, la taille des domaines est élevée (100nm-800nm), indiquant que le copolymère à blocs n'a pas ou peu été formé. De ce fait, la transparence des échantillons, observée dans le chapitre précédent, est à nouveau expliquée par les indices de réfraction proches du polyIBOA et du Flexibloc.

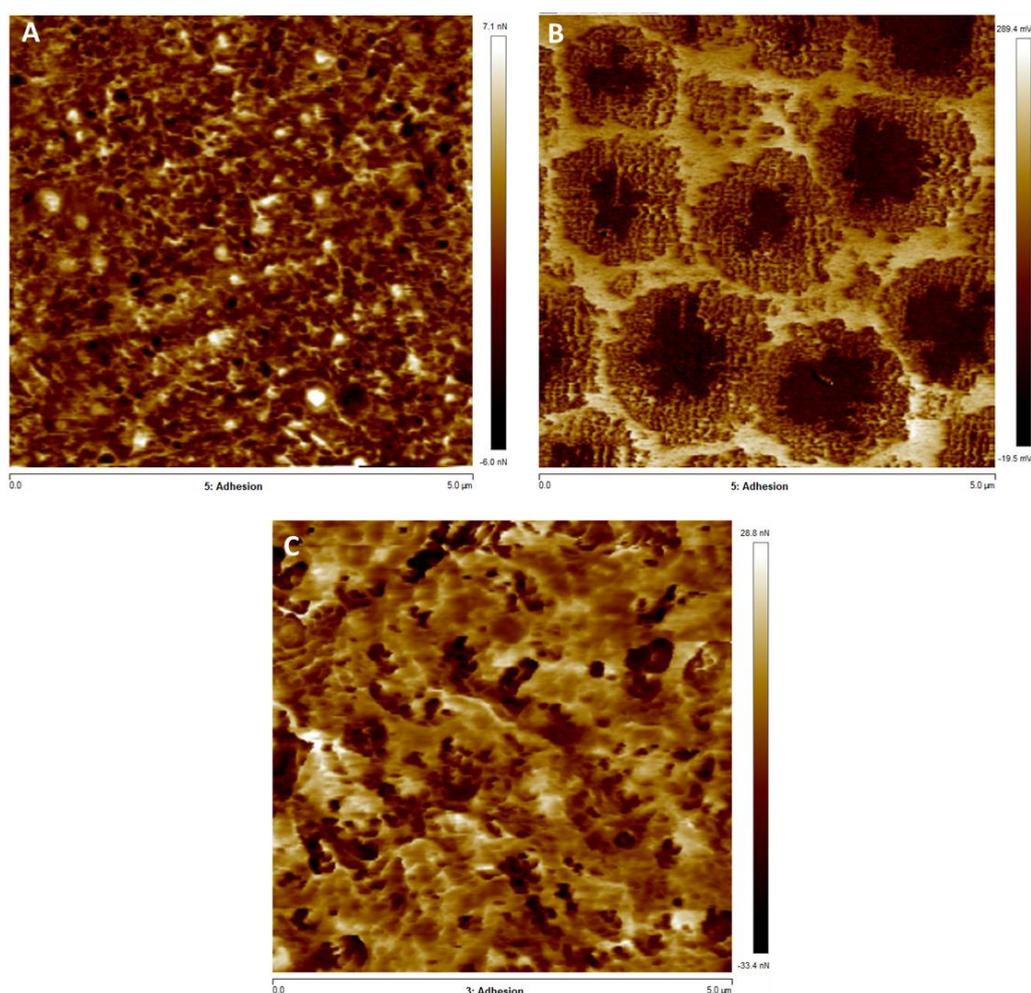


Figure 20 : Images AFM en adhésion d'échantillons polymérisés sous une LED à 405nm pour des résines contenant : A) 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt d'ITX (zone de 5 μ m*5 μ m), B) 74,9%wt d'IBOA, 25%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt d'ITX (zone de 5 μ m*5 μ m) C) 59,9%wt d'IBOA, 40%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt d'ITX (zone de 5 μ m*5 μ m).

5.3.2. Influence du type de Flexibloc

Avec l'ITX comme photoamorceur, il est intéressant de comparer la structuration du polymère en présence des Flexibloc DS1 et D1. En effet, les analyses LAC avaient suggéré qu'une faible quantité de copolymères à blocs était formée pour des systèmes à base de D1. L'étude de la structuration de ces polymères est donc particulièrement intéressante. Ainsi, des polymères obtenus en photopolymérisation à partir de résines contenant 10%wt de Flexibloc (D1 ou DS1), 89,9%wt d'IBOA, et 0,1%wt d'ITX ont été observés en AFM.

Pour ces deux échantillons, une structuration similaire est mise en évidence. Un réseau de Flexibloc (adhésion élevée) relativement fin semble parcourir une matrice de polyIBOA (adhésion faible) (**Figure 21**). Avec le DS1 (**Figure 21A et 21B**), la taille des domaines de Flexibloc est généralement plus élevée (entre 100nm et 300nm) qu'avec le D1 (20nm à 150nm) (**Figure 21C et 21D**). Par conséquent, la taille des chaînes du Flexibloc et donc la concentration en fonction alcoxyamine a une influence sur la structuration du polymère. De plus, les structures observées avec le D1 sont relativement petites indiquant que le copolymère à blocs peut probablement être formé, mais ce dernier n'est pas majoritaire. En effet, des inclusions de Flexibloc D1 de taille relativement élevée peuvent être observées dans l'échantillon. En outre, il est possible que les domaines de petites tailles soient uniquement causés par la texturation inhérente au polyIBOA.

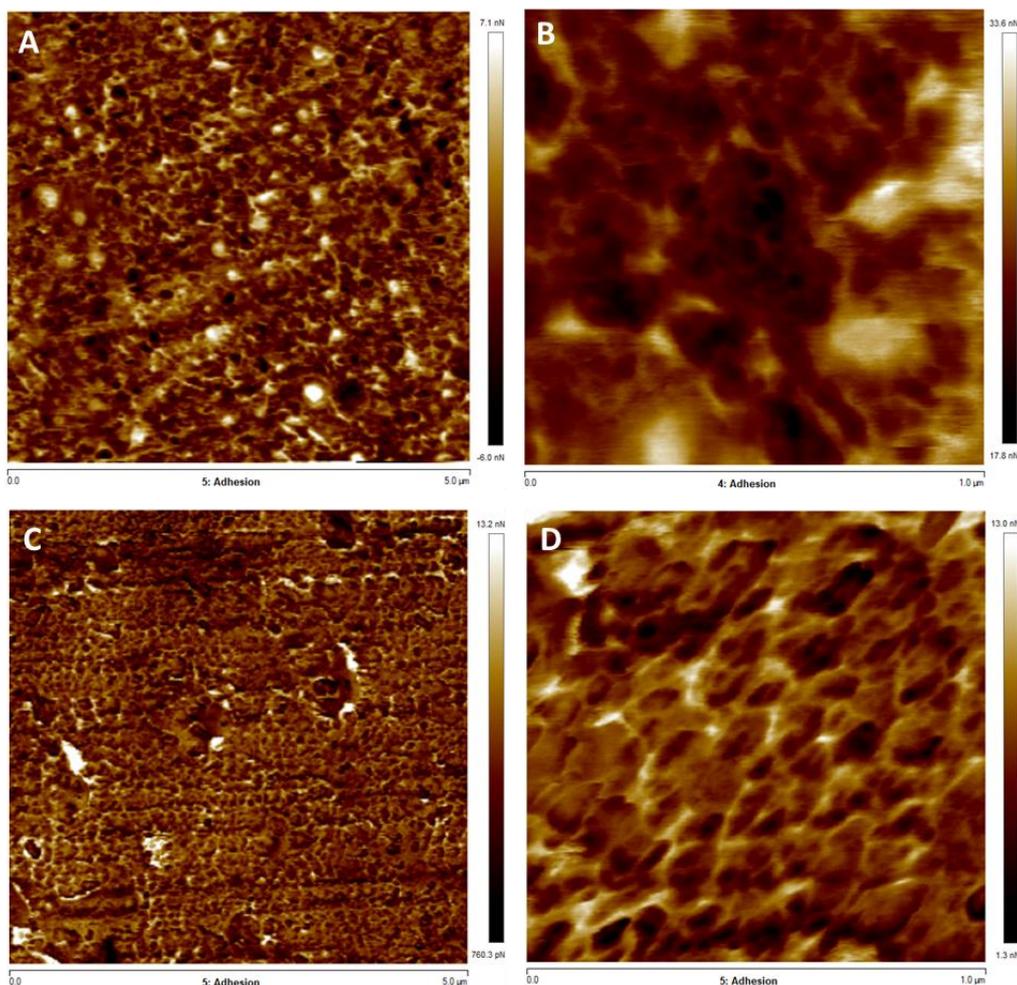


Figure 21 : Images AFM en adhésion d'échantillons polymérisés sous une LED à 405nm pour une résine contenant : 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc DS1 et 0,1%wt d'ITX A) zone de 5 μ m*5 μ m, B) zoom sur le centre de l'image (zone de 1 μ m*1 μ m), et pour une résine contenant : 89,9%wt d'IBOA, 10%wt de Flexibloc D1 et 0,1%wt d'ITX C) zone de 5 μ m*5 μ m, D) zoom sur le centre de l'image (zone de 1 μ m*1 μ m).

Ces analyses AFM ont permis de montrer l'influence des différents composants sur la micro-structuration. Avec le BAPO, une macro-séparation de phases a toujours été observée pour les échantillons, montrant que le copolymère ne peut être obtenu avec ce photoamorceur. Cette macro-séparation de phase est aussi présente avec l'ITX comme photoamorceur. De plus, la structuration n'est que faiblement affectée par le Type de photoamorceur utilisé. Toutefois, il est possible de modifier la micro-structuration en changeant la concentration en macro-amorceur dans les formulations initiales, et cela, pour les deux photoamorceurs étudiés. Avec le BAPO, la cinétique ne semble pas affecter la micro-structuration. Finalement, avec l'ITX, une nanostructuration semble être obtenue pour des échantillons contenant le Flexibloc D1, mais il reste difficile de dire si cette structuration est engendrée par la texturation inhérente au polyIBOA. Par conséquent, il n'est pas possible de conclure sur la présence du copolymère à blocs. Néanmoins, même si celui-ci était obtenu, il ne serait pas majoritaire au vu des analyses LAC.

6. Conclusion

Dans cette partie, il a été montré que les systèmes à base de monomères CTFA et TCDA en présence des Flexibloc (CS1 ou DS1), pouvaient être utilisés avec une imprimante 3D LCD de faible intensité d'irradiation. Dans le cas des formulations avec de l'IBOA et du Flexibloc CS1, les impressions 3D n'ont pas permis d'obtenir des objets correctement définis, mais un polymère était quand même formé. Ainsi, les écarts de réactivité entre les différents monomères (IBOA, TCDA et CTFA) observés lors des suivis RT-FTIR sont bien significatifs. Plusieurs essais d'impression 3D ont été réalisés pour des résines sans Flexibloc. Dans le cas des résines contenant l'IBOA ou le TCDA, l'impression 3D n'a pas fonctionné sans le macro-amorceur. Avec le CTFA dans les résines, l'impression 3D sans Flexibloc n'a été efficace que pour des objets imprimés à plat sur la plateforme. En effet lors de l'impression à 90° de la plateforme, le modèle obtenu, pour des résines sans Flexibloc, était totalement déformé. Ainsi, l'augmentation de la viscosité, inhérente à l'ajout du Flexibloc, permet de limiter suffisamment l'inhibition par le dioxygène dans les conditions d'impression, et donc d'obtenir des objets bien résolus en impression 3D.

Par la suite, des analyses LAC des différents matériaux polymères ont été réalisées pour vérifier si le copolymère à blocs pouvait être formé. Aucun des systèmes contenant le BAPO comme photoamorceur n'a permis d'obtenir clairement le copolymère, à l'exception peut-être d'un système contenant 60%wt de Flexibloc D1. Avec l'ITX, les analyses LAC ont montré que le copolymère à blocs était probablement formé en faible quantité pour tous les polymères à base de Flexibloc D1. En revanche, avec le DS1, le copolymère ne semblait pas être obtenu. Ainsi, l'obtention du copolymère semble possible en augmentant grandement la concentration en alcoxyamines dans les systèmes polymérisables. Toutefois, même avec des concentrations élevées en Flexibloc (et donc en alcoxyamine), le copolymère n'est obtenu qu'en faible quantité. A cause de l'augmentation importante de la viscosité, entraînée par l'ajout de Flexibloc, aucun système avec des concentrations en macro-amorceur supérieures à 60%wt n'a été testé. En effet, la forte viscosité des résines rend leur mise en œuvre complexe et il est possible que ces systèmes ne puissent être appliqués à l'impression 3D.

Bien que les systèmes étudiés n'aient pas permis la formation importante du copolymère, des analyses mécaniques et thermiques des matériaux ont été menées. L'influence des différents constituants d'un système sur la Tg des polymères a été évaluée. Lors de ces

analyses, deux Tg étaient généralement observées pour les systèmes étudiés, montrant qu'il y existait bien une séparation de phases entre les polymères et le Flexibloc. L'introduction de ce dernier dans les polymères entraîne une baisse de la Tg. En effet, le Flexibloc n'étant pas lié à la matrice polymère, il entraîne des mobilités plus élevées des chaînes polymères, engendrant des baisses de Tg. Avec le BAPO, comme avec l'ITX, l'augmentation de la concentration en Flexibloc DS1, jusqu'à 40%wt n'affecte pas la Tg des matériaux. Pour des systèmes contenant 60%wt de macro-amorceur, une forte diminution de la Tg avait lieu, indiquant le fort effet de plastifiant du Flexibloc DS1. Pour des systèmes à base d'ITX et de Flexibloc D1, les Tg observées étaient plus faibles que pour des systèmes identiques, mais avec le BAPO comme photoamorceur. Pour les polymères avec l'ITX, le copolymère était probablement formé, il est donc possible que la plus faible Tg de ces systèmes soit engendrée par la présence de ce dernier.

Plusieurs tests de traction ont été effectués sur des éprouvettes obtenues lors des impressions 3D afin d'évaluer les propriétés mécaniques des polymères obtenus. Ces caractérisations ont permis de montrer que l'ajout de Flexibloc dans un polymère entraînait une légère augmentation de la flexibilité des matériaux, particulièrement dans le cas du polyCTFA. L'impact de l'orientation de l'objet lors de l'impression 3D a aussi été étudié pour le polyCTFA. Avec ce polymère, l'orientation de l'objet ne semble pas avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques. Des éprouvettes contenant le polyTCDA et du Flexibloc (CS1 ou DS1) avaient aussi été analysées lors des tests tractions. Ces caractérisations ont permis de montrer la différence de propriété mécanique entre le polyTCDA et le polyCTFA, qui était principalement liée à la différence de Tg des deux polymères.

Finalement, des analyses AFM ont été menées pour caractériser la micro/nano-structuration des polymères. Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence la séparation de phase entre les monomères et le Flexibloc. Cependant, la séparation de phase a lieu à l'échelle microscopique pour la majorité des systèmes, montrant que le copolymère à blocs n'a pas été formé de manière quantitative, confirmant les résultats des analyses LAC. Néanmoins, il a été possible de modifier la structuration du polymère en faisant varier la concentration en macro-amorceur. Un des systèmes étudiés, contenant l'ITX et le Flexibloc D1, semble présenter une certaine nanostructuration, indiquant que le copolymère est potentiellement obtenu, ce qui est en accord avec les résultats LAC. Cependant, le copolymère ne serait formé qu'en faible quantité.

Aucun des systèmes étudiés n'a permis d'obtenir le copolymère en fraction majoritaire. L'utilisation des méthodes de photopolymérisation classiques ne semble pas permettre d'ouvrir

le Flexibloc de façon quantitative et de former le copolymère à blocs. Par conséquent, une autre méthode de photopolymérisation a été proposée. Dans la suite de cette thèse, la polymérisation par voie photothermique des systèmes à base de Flexibloc sera donc discutée. En effet, le Flexibloc étant aussi un amorceur thermique, il serait possible d'utiliser un amorçage thermique photoinduit pour générer le copolymère.

7. Références

- (1) Kazemi, M.; Faisal Kabir, S.; Fini, E. H. State of the Art in Recycling Waste Thermoplastics and Thermosets and Their Applications in Construction. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *174*, 105776. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105776>.
- (2) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- (3) Zhang, J.; Xiao, P. 3D Printing of Photopolymers. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (13), 1530–1540. <https://doi.org/10.1039/C8PY00157J>.
- (4) Dong, Z.; Cui, H.; Zhang, H.; Wang, F.; Zhan, X.; Mayer, F.; Nestler, B.; Wegener, M.; Levkin, P. A. 3D Printing of Inherently Nanoporous Polymers via Polymerization-Induced Phase Separation. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 247. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20498-1>.
- (5) Layani, M.; Wang, X.; Magdassi, S. Novel Materials for 3D Printing by Photopolymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (41), 1706344. <https://doi.org/10.1002/adma.201706344>.
- (6) Rafiee, M.; Farahani, R. D.; Therriault, D. Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (12), 1902307. <https://doi.org/10.1002/advs.201902307>.
- (7) Hahn, V.; Kiefer, P.; Frenzel, T.; Qu, J.; Blasco, E.; Barner-Kowollik, C.; Wegener, M. Rapid Assembly of Small Materials Building Blocks (Voxels) into Large Functional 3D Metamaterials. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (26), 1907795. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907795>.
- (8) Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Shi, X.; Xiu, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nano- to Macro-Scale Control of 3D Printed Materials via Polymerization Induced Microphase Separation. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 3577. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31095-9>.
- (9) Vyas, A.; Garg, V.; Ghosh, S. B.; Bandyopadhyay-Ghosh, S. Photopolymerizable Resin-Based 3D Printed Biomedical Composites: Factors Affecting Resin Viscosity. *Mater. Today Proc.* **2022**, *62*, 1435–1439. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.172>.

- (10) Li, J.; Boyer, C.; Zhang, X. 3D Printing Based on Photopolymerization and Photocatalysts: Review and Prospect. *Macromol. Mater. Eng.* **2022**, *307* (8), 2200010. <https://doi.org/10.1002/mame.202200010>.
- (11) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 557–589. <https://doi.org/10.1021/cr3005197>.
- (12) Pasch, H.; Trathnigg, B. Liquid Adsorption Chromatography. In *HPLC of Polymers*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1999; pp 81–117. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58265-3_5.
- (13) Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*; Springer New York: New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>.
- (14) *3D printing Arkema – Custom liquid resin systems.* <https://e-brochure.arkema.com/unlocking-the-next-revolution-product-sheet-3/article/2/>.
- (15) Ozlem, S.; Aslan-Gürel, E.; Rossi, R. M.; Hacaloglu, J. Thermal Degradation of Poly(Isobornyl Acrylate) and Its Copolymer with Poly(Methyl Methacrylate) via Pyrolysis Mass Spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *100*, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.024>.
- (16) Zheng, Y.; Xu, D.; Tian, S.; Li, M.; Wang, W.; Liu, K. Polar Poly(n-Butyl Acrylate)-g-Polyacrylonitrile Elastomer with High Temperature Elasticity and Healability as Flexible Electronic Substrate. *Fash. Text.* **2021**, *8* (1), 4. <https://doi.org/10.1186/s40691-020-00235-4>.
- (17) Rieger, J. The Glass Transition Temperature of Polystyrene: Results of a Round Robin Test. *J. Therm. Anal.* **1996**, *46* (3–4), 965–972. <https://doi.org/10.1007/BF01983614>.
- (18) Dewaele, M.; Asmussen, E.; Peutzfeldt, A.; Munksgaard, E. C.; Benetti, A. R.; Finné, G.; Leloup, G.; Devaux, J. Influence of Curing Protocol on Selected Properties of Light-Curing Polymers: Degree of Conversion, Volume Contraction, Elastic Modulus, and Glass Transition Temperature. *Dent. Mater.* **2009**, *25* (12), 1576–1584. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.08.001>.
- (19) Machado, C. D. V.; Fortes, C. B.; Collares, F. M.; Forte, M. M. D. C.; Samuel, S. M. W. Effect of Different Curing Condition on Material Properties of Acrylic Resin for

Orthodontic Appliances. *Orthod. Waves* **2010**, 69 (1), 18–22.
<https://doi.org/10.1016/j.odw.2009.07.001>.

(20) Kalogeras, I. M. Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. In *Encyclopedia of Polymer Blends*; Isayev, A. I., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016; pp 1–134. <https://doi.org/10.1002/9783527653966.ch1>.

(21) Leguizamon, S. C.; Ahn, J.; Lee, S.; Jones, B. H. Tuneable Phase Behaviour and Glass Transition *via* Polymerization-Induced Phase Separation in Crosslinked Step-Growth Polymers. *Soft Matter* **2022**, 18 (23), 4455–4463. <https://doi.org/10.1039/D2SM00485B>.

(22) Bikiaris, D.; Prinos, J.; Botev, M.; Betchev, C.; Panayiotou, C. Blends of Polymers with Similar Glass Transition Temperatures: A DMTA and DSC Study. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93 (2), 726–735. <https://doi.org/10.1002/app.20531>.

(23) Feng, H.; Lu, X.; Wang, W.; Kang, N.-G.; Mays, J. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers* **2017**, 9 (12), 494.
<https://doi.org/10.3390/polym9100494>.

*Partie III : Photopolymérisation
avec le Flexibloc*

*Chapitre 3 : Polymérisation par
voie photothermique*

Sommaire

Chapitre 3 : Polymérisation par voie photothermique	207
1. Caractérisation d'un système modèle	208
1.1. Composés utilisés pour la préparation des résines	208
1.2. Influence du colorant	210
1.3. Influence du monomère	211
1.4. Influence de la quantité de BlocBuilder	212
1.5. Suivi par caméra thermique des réactions de polymérisation	213
1.6. Influence de l'oxygène	215
1.7. Conclusion pour le système modèle	217
2. Utilisation de l'effet photothermique avec le Flexibloc	217
2.1. Systèmes étudiés	217
2.2. Température d'amorçage du Flexibloc	218
2.3. Test d'amorçage photothermique	218
3. Conclusion	221
4. Références	222

Chapitre 3 : Polymérisation par voie photothermique

Les méthodes d'amorçage purement photochimiques, par l'utilisation de photoamorceurs de Type I ou de Type II, n'ayant pas permis l'ouverture quantitative des différents Flexibloc, la polymérisation par voie photothermique a donc été envisagée. Ce procédé consiste à introduire un colorant infrarouge dans la résine qui, lorsqu'il est soumis à une irradiation adéquate, va générer de la chaleur et permettre l'amorçage d'une polymérisation thermique^{1,2}. De plus, cette approche permet de garder le contrôle spatial de la photopolymérisation, en la combinant avec un amorçage thermique. De ce fait, il est intéressant d'utiliser cette méthode d'amorçage en présence des Flexibloc, qui possèdent des fonctions alcoxyamines labiles thermiquement.

Dans un premier temps, la polymérisation par voie photothermique a été étudiée pour un système modèle contenant une alcoxyamine de faible masse molaire comme amorceur thermique : le BlocBuilder. Celui-ci possède la même structure que les alcoxyamines terminant les chaînes de Flexibloc, il est donc intéressant de l'utiliser comme modèle (**Schéma 1**). L'objectif a été d'étudier la possibilité d'amorcer la polymérisation en présence de ce type d'alcoxyamines. Par la suite, l'influence des différents constituants de ce système modèle, sur la photopolymérisation, a été analysée. Le but a été de déterminer les conditions idéales pour permettre une polymérisation par voie photothermique efficace. Finalement, les conditions obtenues ont été appliquées dans le cadre de la polymérisation pour des résines contenant les Flexibloc.

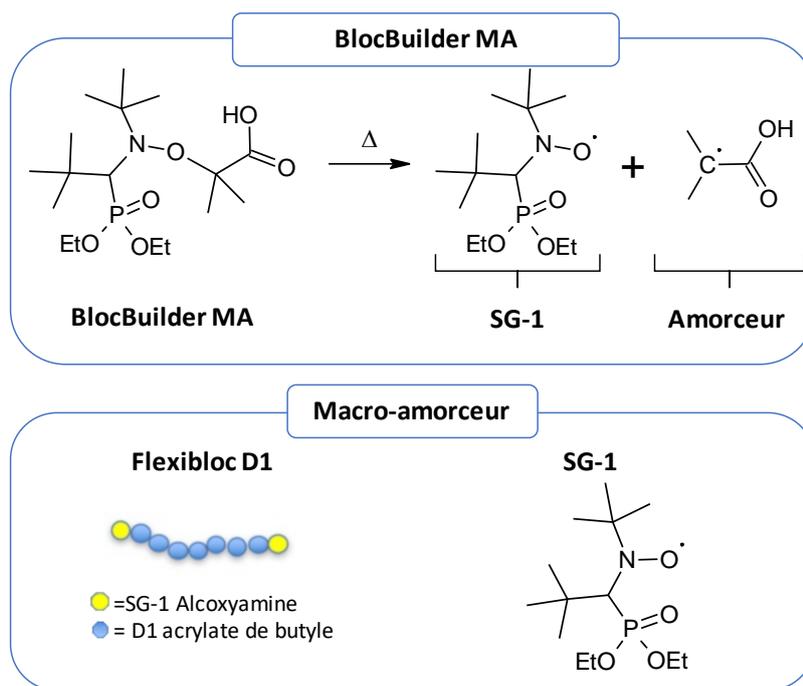


Schéma 1 : Formules chimiques du BlocBuilder et du Flexibloc D1.

1. Caractérisation d'un système modèle

Toutes les réactions de polymérisation dans cette partie ont été effectuées avec une LED à 850nm pour une puissance de 1 W/cm², à l'exception de celles faites lors du suivi par spectroscopie RT-FTIR. Les suivis des polymérisations sont faits en touchant la surface des échantillons, avec une pipette en verre, à un intervalle régulier de 15 secondes.

1.1. Composés utilisés pour la préparation des résines

Différents systèmes ont servi lors de la préparation des résines photopolymérisables. Deux résines différentes ont été introduites dans les formulations, le mix-MA, composé d'un mélange de diméthylacrylate d'uréthane (UDMA), de diméthylacrylate de butane-1,4-diol (1,4-BDMA) ainsi que de méthacrylate de 2-(hydroxypropyle) (HPMA) et l'Ebecryl-40 qui est un acrylate de polyéther tétrafonctionnel, dans le but d'étudier leur capacité à polymériser dans les conditions mises en œuvre au cours de cette étude. Le BlocBuilder, fourni par Arkema, qui est un amorceur thermique, rentrait également dans la composition des résines. Celui-ci est intéressant, car la température à laquelle il peut s'amorcer et permettre la formation des espèces

réactives se situe entre 50° et 60°C². Enfin, le colorant IR-813-p-toluènesulfonate (IR-813) complétait les formulations. Celui-ci jouait le rôle de « heater »². Le colorant a été choisi, puisqu'il présentait une forte absorbance aux longueurs d'onde d'irradiations utilisées, qui sont de 850nm, 810nm et 785nm, comme le montre le spectre UV-visible de la **Figure 1**. Les différents composants des résines sont représentés sur le **Schéma 2**.

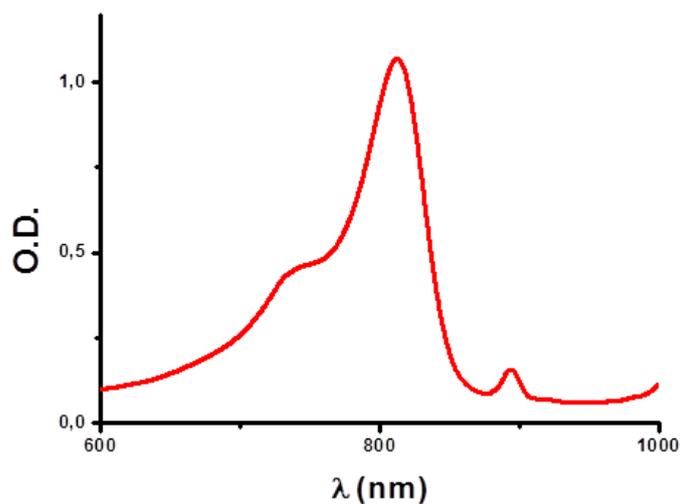


Figure 1 : Spectre UV-visible du colorant IR-813-p-toluènesulfonate.

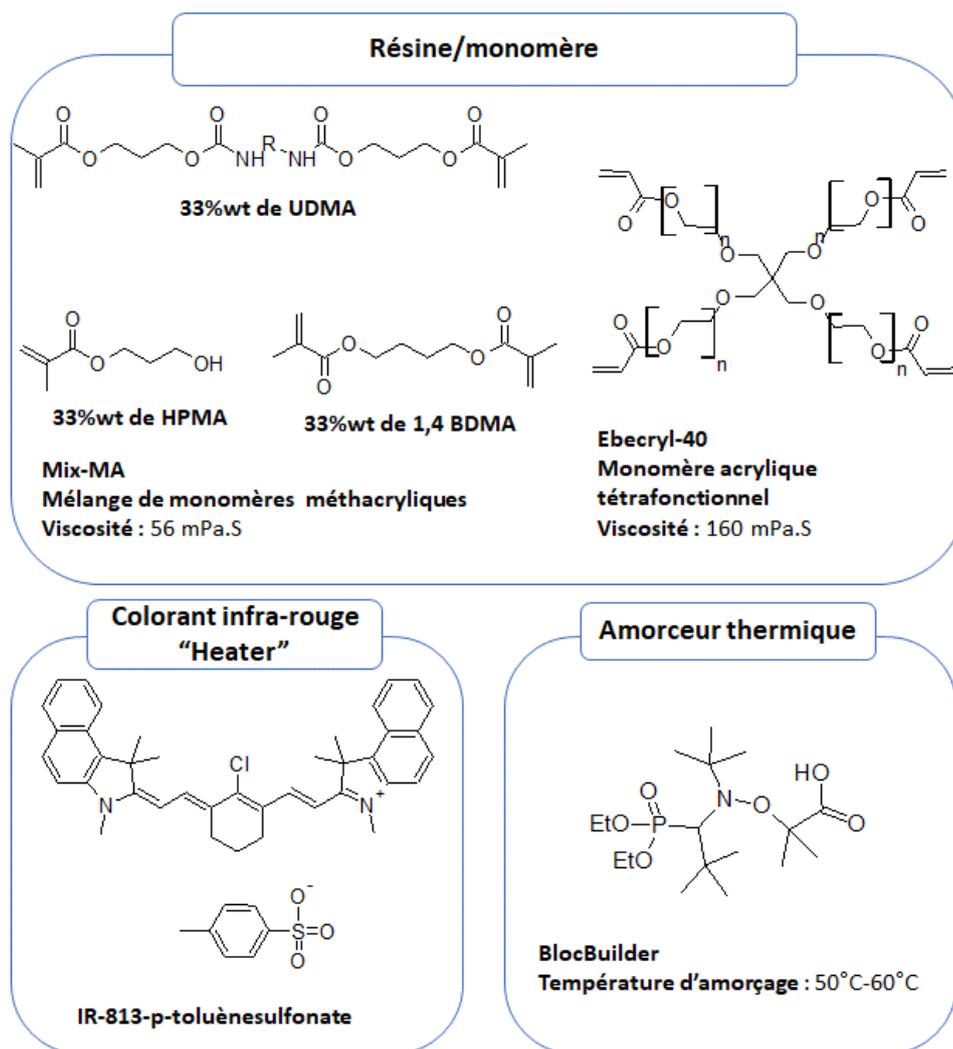


Schéma 2 : Composés utilisés lors de l'étude de l'amorçage photothermique pour un système modèle.

1.2. Influence du colorant

Dans un premier temps, l'impact de la quantité de colorant (IR-813) introduite dans la formulation a été examiné (**Tableau 1**). La fraction de colorant utilisée a été variée entre 0% wt et 0,1% wt de la masse totale de la résine. En absence de colorant, aucune polymérisation n'a été observée. En présence de 0,1% wt et 0,05% wt de colorant, la polymérisation était possible. De plus, les temps de polymérisation de ces deux résines étaient très proches, 2min30sec pour la résine contenant 0,1% wt de colorant et 2min45sec pour une formulation contenant 0,05% wt de colorant.

En absence de colorant, la polymérisation n'est pas possible. Le colorant joue un rôle de « heater » et va donc entraîner, lors de son irradiation, l'augmentation de la température dans

la résine^{1,2}. Cette augmentation de température va permettre à l'amorceur thermique de s'ouvrir et d'amorcer la polymérisation. Sans le colorant, l'augmentation de température induite par l'irradiation de la LED ne suffit pas à atteindre la température de décomposition du BlocBuilder. Par conséquent, la réaction est impossible sans colorant, dans les conditions étudiées.

Tableau 1 : Efficacité des différents systèmes étudiés en faisant varier la quantité de colorant et le monomère pour 1,4mm d'épaisseur.

Systèmes étudiés	Temps d'irradiation	Temps de polymérisation
BlocBuilder (1% wt) + mix-MA	10min	Pas de polymérisation
BlocBuilder (1% wt) + IR-813 (0,05%) + mix-MA	2min45s	2min45s
BlocBuilder (1% wt) + IR-813 (0,1%) + mix-MA	2min30s	2min30s
BlocBuilder (1% wt) + IR-813 (0,1%) + Ebecryl-40	10min	Pas de polymérisation

En diminuant la concentration d'IR-813 dans la résine, la variation de temps de polymérisation est négligeable. Ainsi, il est possible d'utiliser une quantité faible de colorant tout en conservant une polymérisation rapide.

1.3. Influence du monomère

La photopolymérisation des échantillons a été étudiée avec deux monomères différents. Le mix-MA ainsi que l'Ebecryl-40 ont été introduits dans la formulation des résines. Pour ces deux résines, les quantités de BlocBuilder et de colorant IR, étaient les mêmes. La fraction de BlocBuilder contenue dans les formulations était de 1%wt et la fraction de colorant était de 0,1%. Il est à noter que, le mix-MA est nettement moins visqueux (56 mPa.s) que l'Ebecryl-40 (160 mPa.s)

Sur ces deux formulations, seule la résine contenant du mix-MA a permis la polymérisation, au bout de 2min30sec comme indiqué dans le **Tableau 1**. La formulation contenant l'Ebecryl-40 n'a pas réagi même après 10min d'irradiation.

Le fait que la résine contenant l'Ebecryl-40 n'ait pas polymérisé, peut être expliqué par la viscosité importante de la résine. En effet, lors de la polymérisation radicalaire, les espèces

réactives vont diffuser dans la résine pour amorcer la polymérisation. Il est généralement admis qu'une viscosité importante de la formulation va entraîner des temps de polymérisation plus courts, car l'inhibition par le dioxygène est fortement réduite^{3,4}. Cependant, une viscosité trop importante peut aussi entraîner des difficultés de diffusion pour les radicaux amorceurs⁵. Ceux-ci restant en surface, ils ne vont pas pouvoir amorcer la réaction de polymérisation dans la résine, et seront constamment inhibés par le dioxygène présent dans l'air. Par conséquent, une formulation trop visqueuse n'est pas forcément avantageuse en polymérisation radicalaire.

1.4. Influence de la quantité de BlocBuilder

Dans cette partie, différentes quantités de BlocBuilder ont été ajoutées dans la formulation de la résine. De cette façon, l'influence de la variation de la quantité en amorceur thermique a été analysée pour des résines contenant 0%wt, 0,5%wt, 1%wt et 2%wt de BlocBuilder (**Figure 2**).

En l'absence de BlocBuilder, aucune polymérisation n'a été possible même après 10 minutes d'irradiation. Avec une quantité faible de BlocBuilder (0,5%wt), la résine était gélifiée après 10min d'irradiation. Ensuite, en présence de 1%wt de BlocBuilder la polymérisation a été possible et se fait en 2min30sec. Enfin, en utilisant 2%wt de BlocBuilder, la polymérisation a eu lieu en 1min15sec.

Le fait que la polymérisation n'ait pas été possible sans BlocBuilder, implique que la température générée par le colorant seul, n'est pas suffisante pour permettre un amorçage de la réaction par le monomère seul. La présence du BlocBuilder est donc nécessaire pour amorcer la polymérisation.

Ensuite, avec 0,5%wt de BlocBuilder dans la formulation, la polymérisation n'a pas été totale. Pour cette résine, seul un gel a été obtenu même après 10min d'irradiation. De ce fait, une concentration trop faible de BlocBuilder ne permet pas la formation d'une quantité suffisante de radicaux amorceurs pour que la polymérisation puisse avoir lieu dans toute la résine. De plus, il est possible qu'une grande partie de ces radicaux soit inhibée par le dioxygène présent dans la résine, expliquant que la polymérisation soit très lente.

Avec des concentrations de BlocBuilder plus importantes, la polymérisation des échantillons a été possible et même rapide, 2min30sec pour une fraction massique de

BlocBuilder de 1%wt et 1min15sec avec 2%wt. Par conséquent, 1%wt d'amorceur thermique permet de générer suffisamment de radicaux pour que la polymérisation soit totale. Avec 2%wt, la réaction est fortement accélérée. En effet, cette concentration d'amorceur va engendrer une production plus importante de radicaux. De ce fait, le dioxygène contenu dans la résine sera plus rapidement consommé, et donc la polymérisation radicalaire sera amorcée plus rapidement⁶.

Le système contenant 0,05% de colorant apparaît à nouveau sur la **Figure 2** dans le but de montrer la faible différence entre les temps de polymérisation des résines contenant 1%wt de BlocBuilder pour les deux concentrations de colorant étudiées précédemment.

Suite à ces analyses, la résine qui semble la plus efficace dans les conditions étudiées est celle contenant 2%wt de BlocBuilder (**Bb**), 0,1% d'IR-813 dans le monomère mix-MA

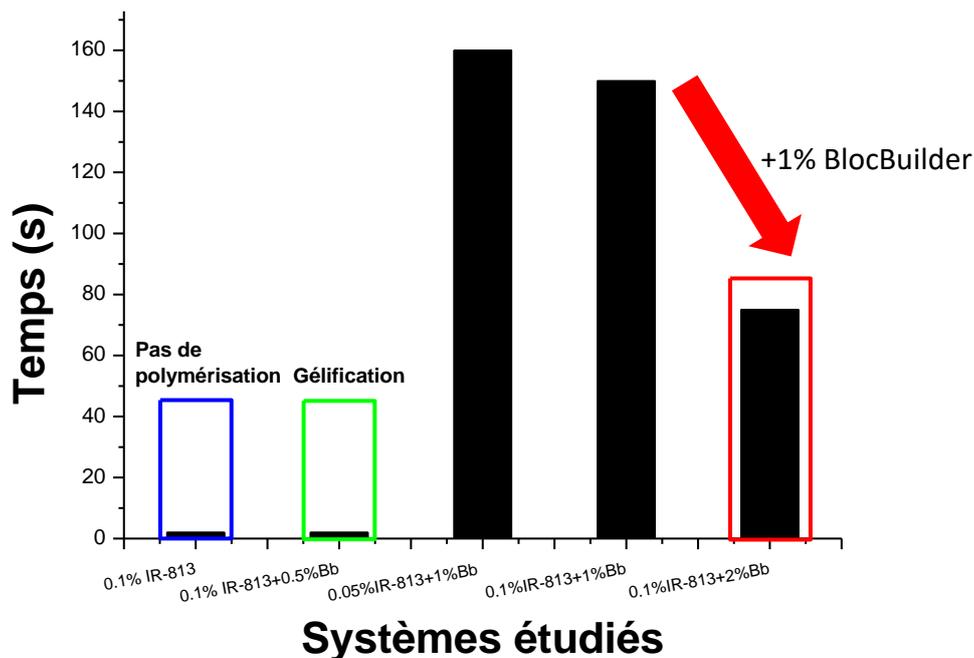


Figure 2 : Temps de polymérisation pour des échantillons de 1,4mm en variant la quantité de BlocBuilder (**Bb**) et de colorant infrarouge IR-813.

1.5. Suivi par caméra thermique des réactions de polymérisation

Dans la suite de cette étude, certaines polymérisations ont été suivies par caméra thermique. Ces analyses ont permis d'obtenir des informations plus précises sur la cinétique des réactions, et de confirmer que la température d'amorçage du BlocBuilder était

effectivement atteinte. Ces analyses ont été menées pour des systèmes contenant la résine mix-MA, le BlocBuilder, et pour des formulations avec et sans colorant infrarouge.

Dans le cas d'une résine sans colorant (**Figure 3A**), la température n'augmente que faiblement, à cause de la chaleur induite par la LED, et ne dépasse pas les 40°C, même après 10 min d'irradiation. Pour des résines avec le colorant (**Figure 3B**), la température augmente rapidement et dépasse celle d'ouverture du BlocBuilder montrant l'importance du colorant IR et son rôle de « heater ». Sans ce composé, l'augmentation de la température induite par l'irradiation de la LED n'est pas suffisante pour atteindre la température d'amorçage du BlocBuilder.

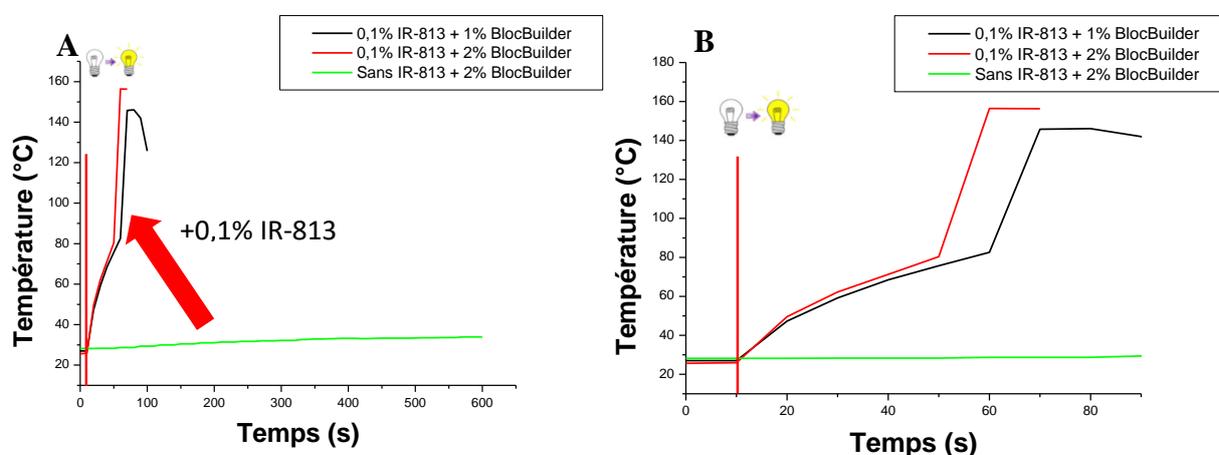


Figure 3 : Suivis par caméra thermique des réactions de photopolymérisation sous l'irradiation d'une LED à 850nm d'une puissance de 1 W/cm² pour des échantillons de 1,4mm. En (A) le suivi sur 10min, en (B) zoom sur le suivi des réactions avec IR-813 ; début de l'irradiation à t = 10 secondes.

En s'intéressant uniquement aux formulations contenant le colorant (**Figure 3B**), l'augmentation de la température peut être divisée en trois zones. Dans un premier temps, une augmentation relativement rapide de la température, liée à l'effet du colorant, est observée. Sur le second segment, l'augmentation de la température est plus lente. Bien qu'il y ait toujours un effet de « heater », permettant d'augmenter la température, il est possible qu'il y ait une diffusion de la température aux zones les plus profondes de l'échantillon. En effet, celui-ci étant relativement épais, l'irradiation pénètre plus difficilement dans ces zones. De ce fait, la température n'est pas nécessairement homogène dans tout l'échantillon. Enfin, sur la dernière partie de la courbe, une forte augmentation de la température, engendrée par l'exothermie de la polymérisation et l'effet de « heater » du colorant, est observée.

Il est à noter que l'augmentation de la température est légèrement plus rapide pour la résine contenant 2% wt de BlocBuilder. En effet, comme décrit précédemment, une quantité plus importante d'amorceur thermique va permettre de former des espèces réactives plus

rapidement, entraînant une cinétique de réaction plus élevée. L'amorçage de la réaction étant plus rapide, l'augmentation de la température l'est aussi. Par conséquent, le changement de pente dans la courbe sera aussi observé plus tôt pour cette résine. Ces analyses par caméra thermique permettent de confirmer l'hypothèse de la partie précédente, où la réaction de polymérisation en présence d'une quantité plus élevée de BlocBuilder permettait un amorçage plus rapide de la réaction.

1.6. Influence de l'oxygène

Des polymérisations en laminée ont été effectuées avec les différentes résines. Dans ces conditions, la présence d'oxygène à la surface de la formulation va être réduite et le phénomène de réoxygénation sera limité. Dans un premier temps, les vitesses de polymérisation en laminée ont été mesurées, puis comparées aux cinétiques de polymérisation obtenues sous air.

Pour les formulations contenant 1% wt de BlocBuilder (les systèmes 1 et 2 du **Tableau 2**), les polymérisations en laminée sont plus rapides que celles sous air. L'inhibition par le dioxygène est donc un facteur important pour ces systèmes polymérisables. Par conséquent, en réduisant la quantité de dioxygène à la surface de la résine, il est possible d'accélérer la polymérisation⁶.

Pour la formulation contenant 2% wt de BlocBuilder les cinétiques de polymérisation sous air et en laminé sont identiques. De ce fait, cette concentration en amorceur est suffisante pour former une quantité d'espèces réactives élevée permettant une consommation rapide du dioxygène présent dans la résine. Pour cette formulation, l'inhibition par le dioxygène n'a qu'un faible impact sur la vitesse de polymérisation.

Tableau 2 : Temps de polymérisation sous air et en laminé pour des échantillons de 1,4mm d'épaisseur.

Systèmes étudiés	BlocBuilder (1%wt) + IR-813 (0,05%) dans mix-MA		BlocBuilder (1%wt) + IR-813 (0,1%) dans mix-MA		BlocBuilder (2%wt) + IR-813 (0,1%) dans mix-MA	
	Sous air	Laminé	Sous air	Laminé	Sous air	Laminé
Temps de polymérisation	2min45s	1min45s	2min30s	1min30s	1min15s	1min15s

Par la suite, la polymérisation de ces formulations a été suivie par spectroscopie RT-FTIR. Pour ces polymérisations, une diode laser à 785nm d'une puissance de 0,9 W/cm² a servi de source d'irradiation.

Pour les trois résines, un temps d'induction apparaît entre le début de l'irradiation et l'amorçage de la polymérisation (**Figure 4**). Comme cela a été discuté précédemment, il est nécessaire que le dioxygène présent dans la résine soit consommé pour que la polymérisation débute. De plus, la température d'amorçage du BlocBuilder doit aussi être atteinte. Lors des suivis par caméra thermique, la résine devait être irradiée pendant 1min pour que la température de l'échantillon permette la décomposition du BlocBuilder (**Figure 3 ; sous-partie 1.5**). Ces deux facteurs expliquent la période d'induction observée.

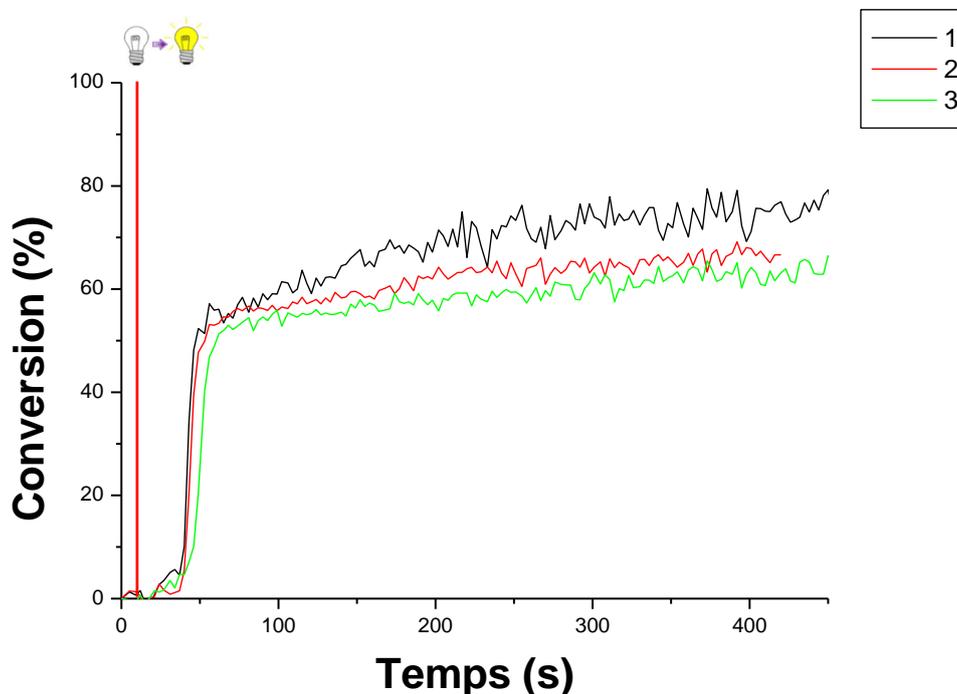


Figure 4 : Analyses par spectroscopie RT-FTIR de la polymérisation des résines sur 1,4mm : en noir (1) la formulation contenant : IR-813 (0,1%wt) + BlocBuilder (2%wt) dans le mix-MA, en rouge (2) : IR-813 (0,05%wt) + BlocBuilder (1%wt) dans le mix-MA, et en vert (3) : IR-813 (0,1%wt) + BlocBuilder (1%wt) dans le mix-MA. Irradiation par la diode laser à 785nm ; début de l'irradiation à t = 10 secondes.

Il est à noter que les taux de conversion atteints pour les trois formulations sont différents. Les résines contenant 1%wt de BlocBuilder permettent d'atteindre une conversion de 66% tandis qu'avec 2%wt d'amorceur thermique le taux de conversion maximum est de 75%. De plus, avec cette formulation, le taux de conversion maximum est atteint plus rapidement qu'avec les résines contenant 1%wt de BlocBuilder. Ainsi, pour obtenir une polymérisation efficace, il est intéressant d'utiliser une concentration élevée (2%wt) en BlocBuilder.

1.7. Conclusion pour le système modèle

Dans cette partie, les effets du colorant, du monomère, de l'amorceur thermique et de l'oxygène ont été illustrés. Il a été montré qu'en l'absence de colorant ou d'amorceur thermique, la polymérisation n'était pas possible. De plus, une faible concentration en BlocBuilder (0,5%wt) n'est pas suffisante pour que la réaction soit efficace. En outre, une viscosité élevée de la formulation n'est pas forcément avantageuse et peut empêcher la polymérisation du système, comme cela a été observé avec le monomère Ebecryl-40. Finalement, l'importance de l'inhibition par le dioxygène dans ce mode de polymérisation a aussi été démontrée. Toutefois, il est possible de limiter cette inhibition en augmentant la concentration en amorceur thermique.

Au vu de ces résultats, pour que la polymérisation soit efficace, le système polymérisable doit contenir au moins 0,05%wt de colorant IR, et 1%wt d'amorceur thermique.

2. Utilisation de l'effet photothermique avec le Flexibloc

2.1. Systèmes étudiés

Dans cette seconde partie, des systèmes à base d'IBOA et des différents Flexibloc (DS1 ; $M_n = 38\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et D1 ; $M_n = 19\,100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ont été étudiés. A nouveau, le colorant IR-813-p-toluènesulfonate, venait compléter les formulations (**Schéma 3**). Il est à noter qu'une LED à 810nm d'une puissance de $8\text{ W}/\text{cm}^2$ a été utilisée pour irradier les résines dans cette partie. La longueur d'onde à 810nm a été choisie, car elle est plus proche du maximum d'absorbance du colorant IR-813. De plus, la forte intensité d'irradiation va permettre de limiter les problèmes liés au dioxygène. Toutes les polymérisations ont été suivies par caméra thermique.

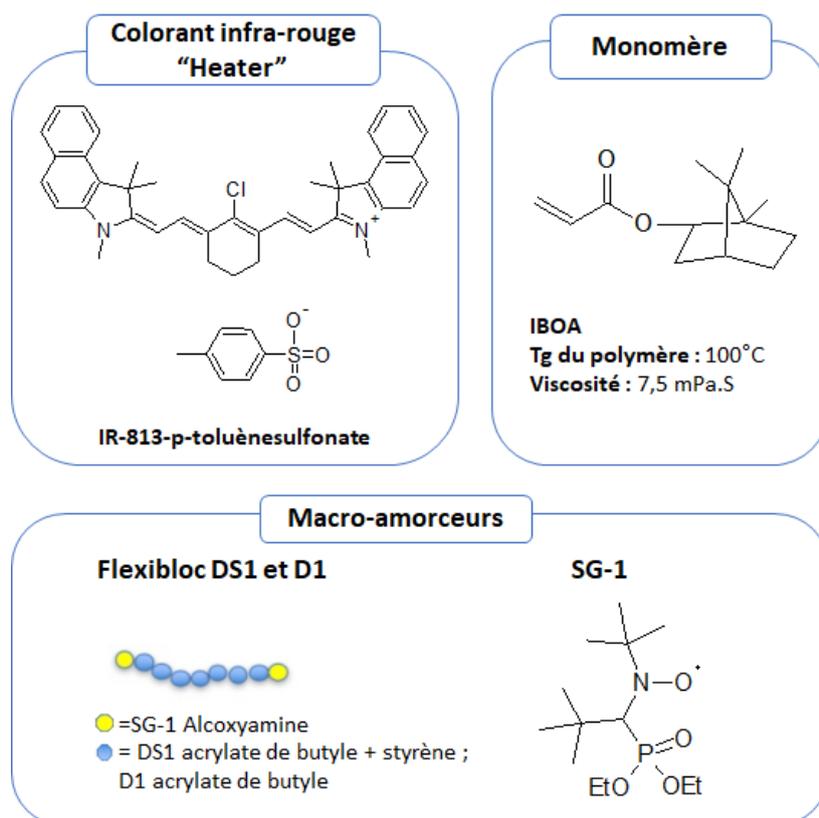


Schéma 3 : Formules des composés utilisés lors des essais d'amorçage photothermique avec les Flexibloc.

2.2. Température d'amorçage du Flexibloc

Dans un premier temps, la température d'amorçage du Flexibloc a été mesurée. Pour ce faire, la polymérisation par voie thermique d'une résine contenant 30%wt de Flexibloc DS1 et 70%wt d'IBOA a été suivie en DSC. Lors de cette analyse, un balayage en température entre 0°C et 250°C a été réalisé. Pour ce système, un pic exothermique correspondant à l'amorçage de la polymérisation est observé entre 110°C et 210°C (**annexes Figure S1**). Par conséquent, la température d'amorçage du Flexibloc DS1 est de l'ordre de 110°C.

2.3. Test d'amorçage photothermique

Des essais de polymérisation par voie photothermique ont été menés pour une résine contenant 0,1%wt de colorant IR-813, des fractions de Flexibloc DS1 variant entre 10%wt et 60%wt en présence d'IBOA (**Figure 5**). Pour le système contenant 60%wt de Flexibloc DS1, la température d'amorçage de celui-ci n'est pas atteinte. Ainsi, aucune polymérisation n'a été

observée. Avec les formulations contenant entre 10%wt et 40%wt de macro-amorceur, la température d'ouverture des alcoxyamines est dépassée. Cependant, aucun des échantillons n'a polymérisé. Il est possible que la quantité de fonctions amorçables thermiquement soit insuffisante pour permettre la polymérisation. En effet, pour les résines avec 60%wt de Flexibloc DS1, la fraction de fonctions alcoxyamines est de $2,3 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$. Cette concentration est nettement inférieure au $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ (0,5%wt) de BlocBuilder (d'alcoxyamine) nécessaire pour au moins amorcer la polymérisation, comme cela avait été montré avec le système modèle. De plus, la viscosité élevée des résines peut aussi empêcher la polymérisation. Il a été montré précédemment que, pour les systèmes contenant l'Ebecryl 40 qui est un monomère très visqueux, la polymérisation par voie photothermique est impossible. Par conséquent, l'augmentation de la viscosité induite par l'ajout de Flexibloc pourrait aussi empêcher la polymérisation.

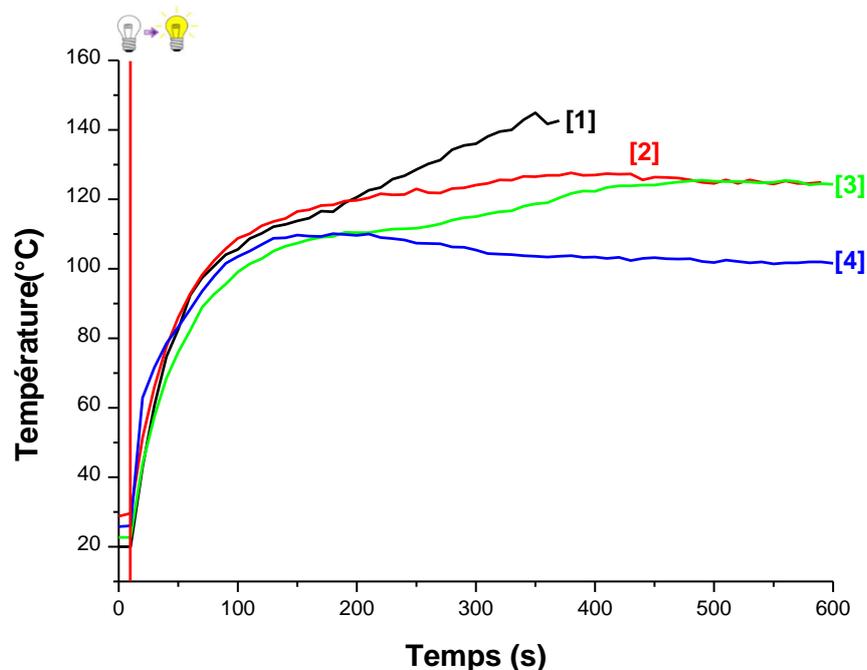


Figure 5 : Suivis par caméra thermique des réactions de photopolymérisation pour des systèmes contenant 0,1%wt de colorant IR-813 dans [1] 10%wt de Flexibloc DS1 + 89,9%wt d'IBOA ; [2] 25%wt de Flexibloc DS1 + 74,9%wt d'IBOA ; [3] 40%wt de Flexibloc DS1 + 59,9%wt d'IBOA ; [4] 60%wt de Flexibloc DS1 + 39,9%wt d'IBOA ; début de l'irradiation à $t = 10$ secondes.

Finalement, pour augmenter la concentration en fonctions thermosensibles, des essais d'amorçage photothermique pour des formulations avec des fractions de Flexibloc D1 variant entre 10%wt et 60%wt en présence d'IBOA ont aussi été réalisés. La concentration d'IR-813 a été fixée à 0,1%wt pour ces systèmes. Le Flexibloc D1, ayant des chaînes plus courtes que le DS1 ($M_n(D1) = 19\,100 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_n(DS1) = 38\,700 \text{ g.mol}^{-1}$), permet d'avoir une concentration plus importante en fonctions thermosensibles pour des fractions massiques en macro-amorceur

équivalentes. Pour toutes les formulations, la température d'amorçage du Flexibloc est dépassée (**Figure 6**), mais aucun des systèmes n'a polymérisé. Ainsi, la quantité en fonctions thermosensibles est trop faible ($8 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$ avec 60%wt de Flexibloc D1) pour que la polymérisation soit possible. En outre, la viscosité des résines est probablement trop haute, empêchant la diffusion des espèces réactives.

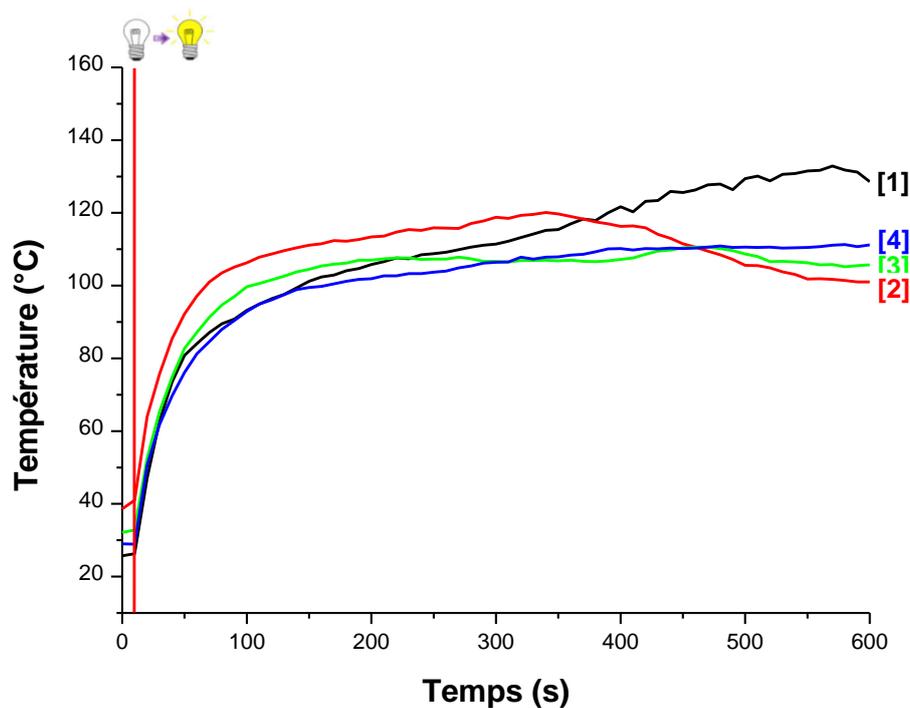


Figure 6 : Suivis par caméra thermique des réactions de photopolymérisation pour des systèmes contenant 0,1%wt de colorant IR-813 dans [1] 10%wt de Flexibloc D1 + 89,9%wt d'IBOA ; [2] 25%wt de Flexibloc D1 + 74,9%wt d'IBOA ; [3] 40%wt de Flexibloc D1 + 59,9%wt d'IBOA ; [4] 60%wt de Flexibloc D1 + 39,9%wt d'IBOA ; début de l'irradiation à $t = 10$ secondes.

Cette étude n'a pas été poursuivie, car l'amorçage photothermique du Flexibloc semble impossible même en utilisant une concentration en macro-amorceur élevée ou en réduisant la taille des chaînes de ce dernier pour augmenter la concentration en fonctions amorçables. De plus, introduire une quantité de Flexibloc supérieure à 60%wt dans la résine n'est pas aisé, puisque celle-ci augmente fortement la viscosité des résines, rendant leurs mises en œuvre complexes. Finalement, il est probable que la polymérisation soit impossible à cause de la viscosité induite par le Flexibloc, qui empêcherait la diffusion des espèces réactives, comme cela avait été montré pour le monomère Ebecryl-40.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été montré qu'il était possible d'utiliser l'amorçage photothermique en présence d'un mélange de monomères méthacryliques comme le mix-MA. Cependant, cette méthode de polymérisation est très sensible à l'inhibition par le dioxygène et il existe une quantité minimale nécessaire de fonctions thermosensibles en-dessous de laquelle la polymérisation est impossible. De plus, une viscosité trop importante de la formulation peut entraîner une impossibilité d'amorcer la polymérisation. Ces observations ont été faites en s'intéressant à un système de référence qui contenait une alcoxyamine modèle.

Cet amorçage photothermique a ensuite été essayé avec les Flexibloc, qui sont potentiellement des macro-amorceurs thermiques. Cependant, aucune des résines étudiées n'a permis la polymérisation. Il est possible que cette méthode d'amorçage ne fonctionne pas à cause de la trop faible quantité de fonctions thermosensibles disponible dans les résines contenant le Flexibloc ou à cause de la forte viscosité de ces formulations, liée à l'ajout du macro-amorceur. Par conséquent, l'étude de cette méthode d'amorçage n'a pas été poursuivie.

Dans cette partie, il a été montré que l'ouverture efficace des fonctions alcoxyamines par voie photochimique n'était pas possible. En effet, le copolymère n'a jamais été obtenu, que ce soit par l'utilisation de photoamorceurs de Type I ou de Type II, bien que les résines aient polymérisé. Ensuite, l'amorçage thermique photoinduit du Flexibloc n'a pas permis de former des matériaux polymères. Même en introduisant des concentrations élevées du macro-amorceur dans les systèmes photopolymérisables, un polymère solide n'a jamais été obtenu. Par conséquent, l'obtention du copolymère à l'aide d'un Flexibloc non-modifié semble très difficile. De ce fait, la modification de ces macro-amorceurs apparaît comme une voie intéressante pour former le copolymère et permettre le procédé PIMPS par photopolymérisation.

Dans la suite de cette thèse, plusieurs modifications des Flexibloc seront validées. Ensuite, la formation du copolymère à partir de ces Flexibloc modifiés sera discutée.

4. Références

- (1) Bonardi, A. H.; Dumur, F.; Grant, T. M.; Noirbent, G.; Gimes, D.; Lessard, B. H.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1314–1324. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00051>.
- (2) Bonardi, A.; 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. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (2), 300–308. <https://doi.org/10.1002/pol.20190079>.
- (3) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- (4) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- (5) Lin, J.-T.; Liu, H.-W.; Chen, K.-T.; Cheng, D.-C. Modeling the Kinetics, Curing Depth, and Efficacy of Radical-Mediated Photopolymerization: The Role of Oxygen Inhibition, Viscosity, and Dynamic Light Intensity. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 760. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00760>.
- (6) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 557–589. <https://doi.org/10.1021/cr3005197>.

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

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

Sommaire

Chapitre 1 : Synthèse de nouveaux macro-coamorcesurs et applications en photopolymérisation.....	225
1. Modification du Flexibloc	225
1.1. Synthèses étudiées	226
1.2. Suivi en photopolymérisation.....	231
1.3. Modification du Flexibloc D1 sans styrène avec une amine tertiaire	233
1.4. Utilisation du composé (LB-289) obtenu en photopolymérisation	238
2. Synthèse d'un macro-coamorcesur à base de polyacrylate de butyle portant une amine tertiaire.....	240
2.1. Synthèses étudiées	240
2.2. Analyses SEC	245
2.3. Analyses RMN DOSY	246
2.4. Caractérisation des macro-coamorcesurs : Mesure de Tg	247
3. Réactivité des résines avec les macro-coamorcesurs	248
3.1. Influence de la quantité de macro-coamorcesur	249
3.2. Opacité des échantillons	252
3.3. Influence des macro-coamorcesurs	254
3.4. Comparaison avec un système contenant du BAPO	256
4. Conclusion	257
5. Références	259

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

Dans la partie précédente de cette thèse, plusieurs méthodes d'amorçage photochimique du Flexibloc ont été proposées. Bien qu'il ait été possible d'obtenir des matériaux polymères à l'aide de photoamorceurs de Type I (BAPO) ou de Type II (ITX), la formation du copolymère Flexibloc-polymère n'a jamais été clairement observée. Ce faisant, un procédé d'amorçage thermique photoinduit du Flexibloc a été étudié. Néanmoins, cette méthode de polymérisation n'a pas permis de former des matériaux polymères, même lorsque la température d'amorçage du Flexibloc était dépassée. Par conséquent, il semble difficile d'obtenir le copolymère de manière quantitative et de permettre le procédé PIMPS avec les Flexibloc. De ce fait, la modification et la proposition de nouveaux macro-amorceurs sont nécessaires.

Une modification particulièrement intéressante du Flexibloc correspond au greffage d'une amine tertiaire sur ce dernier. En effet, ces amines sont couramment utilisées comme co-amorceurs en photopolymérisation en présence de photoamorceurs de Type II tels que l'ITX¹⁻³. Il est donc avantageux de greffer ces composés sur le Flexibloc. Ce dernier deviendrait donc un macro-coamorceur, et la photopolymérisation se ferait sur les amines le fonctionnalisant. Ainsi, suite à ces modifications, il serait possible d'obtenir le copolymère Flexibloc(modifié)-polymère, et d'utiliser le procédé PIMPS en photopolymérisation. Il est à noter que des modifications de polyacrylate de butyle fonctionnalisés avec des alcoxyamines de type SG-1, à l'aide d'amines tertiaires⁴, ainsi que des synthèses de polymères par NMP, toujours en présence d'amines tertiaires et de styrène^{5,6}, ont déjà été décrites dans la littérature. Par conséquent, la fonctionnalisation du Flexibloc semblait possible.

Dans cette partie, plusieurs méthodes de synthèse ont été étudiées afin de greffer des amines tertiaires sur le Flexibloc. Par la suite, les composés obtenus ont été utilisés en photopolymérisation pour évaluer leur efficacité et vérifier que ces derniers fonctionnaient bien comme des co-amorceurs.

1. Modification du Flexibloc

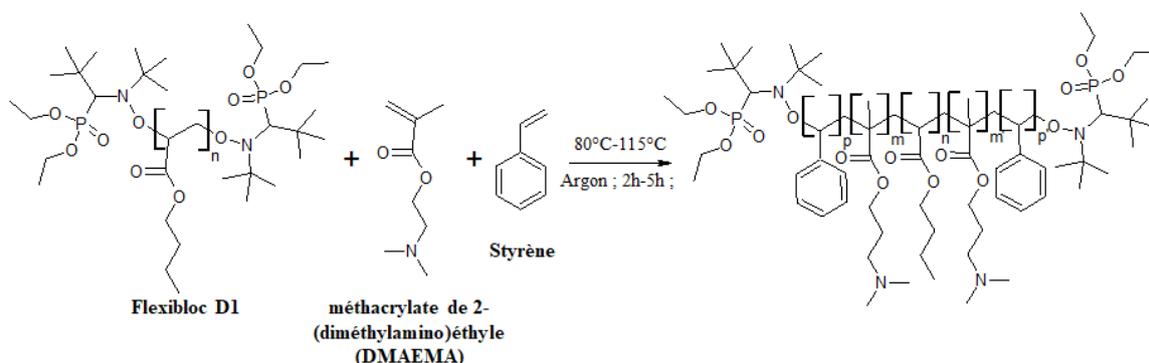
1.1. Synthèses étudiées

Une première modification du Flexibloc en se servant d'un monomère méthacrylique portant une amine tertiaire (le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle ; DMAEMA) a été proposée. La modification du Flexibloc D1 est adaptée de la synthèse d'un copolymère à blocs poly(diéthylaminoéthyl-2-méthacrylate-stats-styrène) en présence d'une alcoxyamine type SG-1 décrite par Darabi Ali *et al.* Dans cet article, le copolymère était obtenu en une étape suite à l'amorçage thermique de l'alcoxyamine⁷.

1.1.1. Mode opératoire proposé

Pour réaliser la modification du Flexibloc, celui-ci a été dissous dans le DMAEMA (aussi appelé amine dans cette partie) en présence de styrène, puis le milieu réactionnel a été chauffé. La réaction a été effectuée sous atmosphère d'argon (**Schéma 1**). Une fois la réaction terminée, le monomère restant a été précipité dans du pentane froid pour l'éliminer. Le détail des réactions est donné dans les modes opératoires LB-275 et LB-277, présentés en **annexes (synthèse LB-275 et LB-277)**. Il est à noter que, dans cette synthèse, le styrène introduit en faible quantité (7% molaire / 15 équivalents par rapport au Flexibloc D1) sert d'agent de contrôle dans le but de réduire le nombre de réactions irréversibles entre les alcoxyamines SG-1 du Flexibloc D1 et le DMAEMA⁸.

Schéma 1 : Méthode pour la modification du Flexibloc en présence du DMAEMA et du styrène, les conditions de réaction sont aussi données dans le tableau.



Flexibloc modifié	Conditions de réaction
Modification 1 : LB-275	Argon ; 2h à 80°C
Modification 2 : LB-277	Argon ; 5h à 115°C

Les deux synthèses ont été réalisées pour des quantités de réactifs identiques : 0,1 mmol (1 équiv.) de Flexibloc D1, 1,5 mmol (15 équiv.) de styrène et 18 mmol (180 équiv.) de DMAEMA.

Deux conditions de réaction ont été proposées pour le greffage de DMAEMA sur le Flexibloc D1. Dans un premier temps, les conditions de réaction ont été conservées comme cela était décrit dans l'article⁸. Le milieu réactionnel était donc chauffé pendant 2h à 80°C. Dans une seconde synthèse, les conditions ont été modifiées. Ainsi, le milieu réactionnel a été chauffé durant 5h, à 115°C pour que la température soit légèrement supérieure à celle nécessaire pour amorcer le Flexibloc. Pour ces deux conditions, une fois les précipitations réalisées, les composés obtenus étaient analysés par RMN ¹H. Il est à noter qu'une analyse RMN ¹H du Flexibloc D1 a aussi été réalisée (**annexes Figure S1**).

De nouveaux massifs ne correspondant pas au Flexibloc D1 sont visibles sur les spectres RMN pour les deux composés synthétisés (**Figure 1 ; annexes Figure S2**). Des massifs à 2,27ppm, 2,55ppm correspondant au DMAEMA polymérisé^{6,9}, et des massifs à 3,28ppm et 7,00-7,68ppm correspondant au polystyrène⁶, sont présents sur les spectres RMN ¹H. Ainsi, une polymérisation a bien eu lieu pour les deux conditions de réaction testées. Cependant, bien qu'il soit possible d'attribuer les pics des spectres RMN ¹H au polystyrène et au polyDMAEMA, il reste difficile de conclure sur le greffage du DMAEMA sur le Flexibloc D1. Par conséquent, d'autres analyses de ces composés sont nécessaires pour confirmer la fonctionnalisation du macro-amorceur.

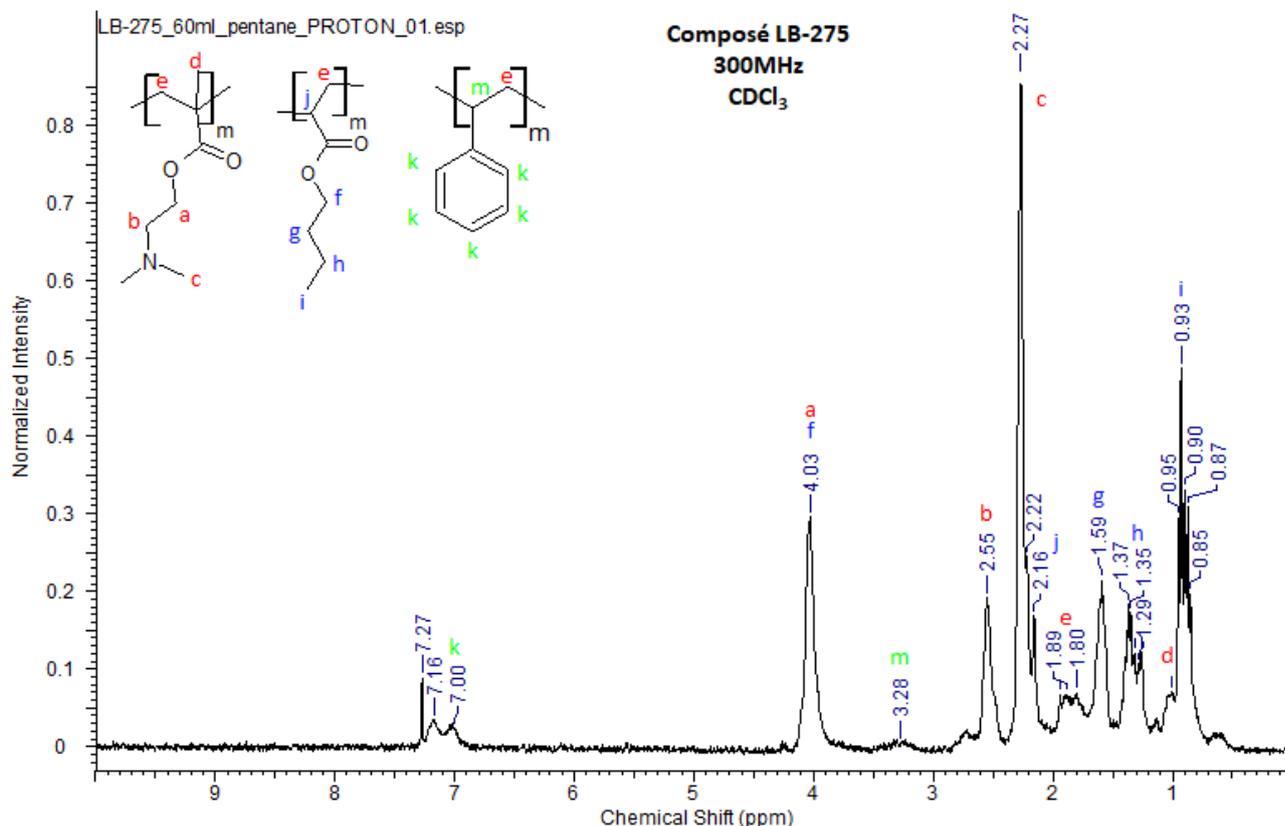


Figure 1 : Spectre RMN ¹H du composé LB-275.

1.1.2. Analyses SEC

Pour déterminer si le greffage de DMAEMA sur le Flexibloc D1 a fonctionné, des analyses SEC des composés obtenus ont été effectuées. L'objectif de ces analyses était de montrer si un allongement des chaînes du macro-amorceur, indiquant sa modification, était observé. Pour ce faire, les composés obtenus ont été caractérisés en SEC, puis les résultats de ces analyses ont été comparés à ceux du Flexibloc D1 seul.

Dans le cas du composé LB-275 (correspondant aux premières conditions proposées), le M_n , le M_w et le M_p , sont légèrement plus bas que ceux du Flexibloc D1. La dispersité (\mathcal{D}) est aussi légèrement plus élevée pour le composé synthétisé (**Figure 2**). Toutefois, les écarts entre ces valeurs sont faibles. Il est donc difficile de dire si le greffage du DMAEMA a fonctionné ou si un autre polymère (polyDMAEMA par exemple) est présent dans le milieu. Par conséquent, d'autres analyses doivent être réalisées.

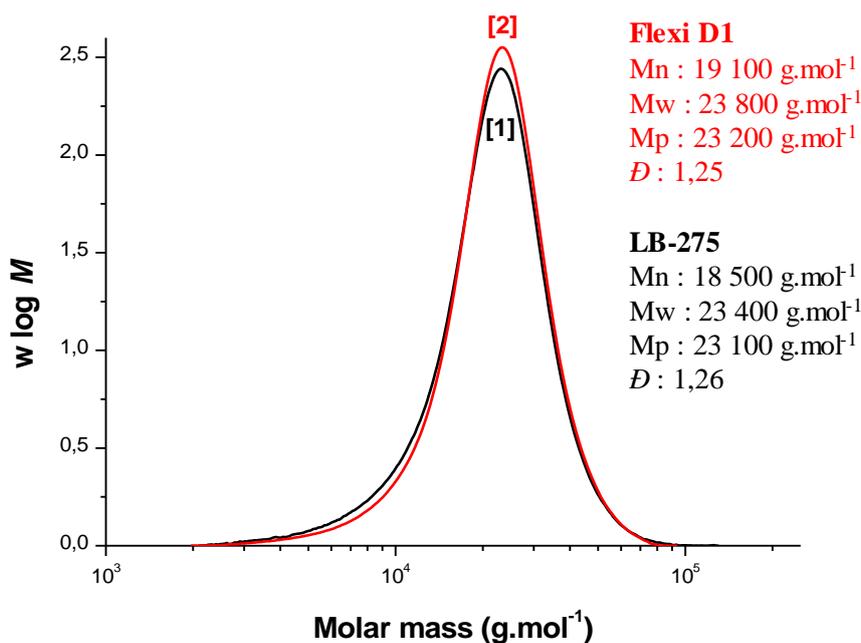


Figure 2 : Distributions massiques pour : [1] le composé LB-275 et [2] le Flexibloc D1.

Pour le composé LB-277 (correspondant aux secondes conditions proposées), le M_n , le M_w , et le M_p sont aussi plus faibles que ceux du Flexibloc D1. De plus, la dispersité est nettement plus élevée pour le composé synthétisé (**Figure 3**). Les écarts entre les valeurs du Flexibloc D1 et celles du LB-277 sont importants et peuvent être considérés comme significatifs. Par conséquent, il est possible que la fonctionnalisation du Flexibloc avec le DMAEMA n'ait pas fonctionné, pour ce mode opératoire. Néanmoins, une faible quantité

DMAEMA peut être greffée sur le Flexibloc D1. De ce fait, d'autres analyses sont nécessaires pour confirmer les résultats observés lors de ces analyses SEC.

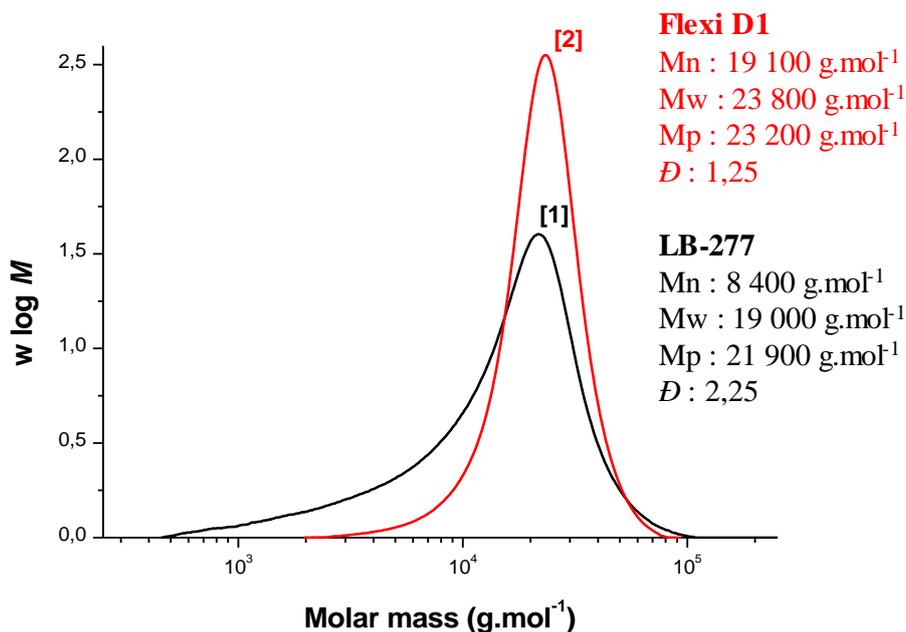


Figure 3 : Distributions massiques pour : [1] le composé LB-277 et [2] le Flexibloc D1.

1.1.3. Analyse par RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)

Pour vérifier si le DMAEMA et le styrène sont greffés au Flexibloc D1, il est intéressant de réaliser des RMN DOSY sur les composés obtenus. Par cette méthode de RMN, il est possible de corréler le coefficient de diffusion d'une espèce chimique à son spectre du proton. Il est à noter que la diffusion d'un composé dépend de son rayon hydrodynamique et donc de sa masse molaire, de sa conformation ainsi que de son interaction avec le solvant utilisé lors de l'analyse (c.-à-d. des groupes fonctionnels)^{10,11}. Ainsi, cette méthode de caractérisation permet de déterminer si un produit analysé est un mélange de plusieurs espèces chimiques ou s'il ne contient qu'une seule espèce. Par cette méthode de caractérisation, il devrait être possible de conclure sur le fait que le greffage de DMAEMA ait fonctionné ou non. Toutes les analyses RMN DOSY ont été réalisées à l'Institut de Recherche Jean-Baptiste Donnet (IRJBD) en collaboration avec le Dr. Didier LE NOUEN, sur un spectromètre Bruker Avance NEO 500 MHz.

Pour le composé LB-275, deux lignes de diffusion sont clairement visibles sur le spectre RMN DOSY (Figure 4). De ce fait, l'échantillon est composé d'un mélange d'au moins deux

espèces. De plus, la ligne de diffusion à $\log D = -10,7 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ correspond à des pics du proton, liés au polystyrène et au poly(DMAEMA), mais aucun pic caractéristique du Flexibloc D1 n'est présent sur cette ligne. La ligne de diffusion à $\log D = -10,5 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ne correspond qu'à des pics du proton, caractéristiques du Flexibloc seul. Par conséquent, le styrène et le DMAEMA n'ont pas été greffés sur le Flexibloc D1 ou en très faible quantité. Ainsi, le macro-coamorceur souhaité n'est pas ou peu formé.

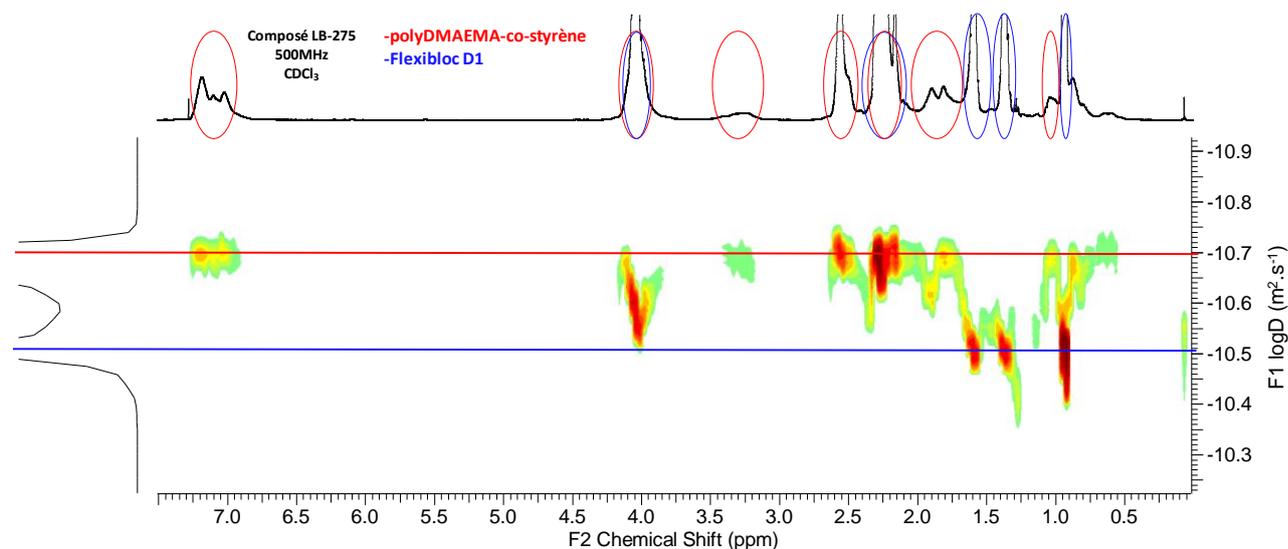


Figure 4 : Spectre RMN DOSY du composé LB-275.

Pour le composé LB-277, la même observation que pour le LB-275 peut être faite (**annexes Figure S3**). Deux lignes de diffusion majoritaires sont aussi visibles sur le spectre RMN. Avec une ligne de diffusion correspondant uniquement au Flexibloc D1, tandis que l'autre ligne de diffusion correspond au polymère constitué de polyDMAEMA et de polystyrène. Par conséquent, le greffage du DMAEMA ne semble pas fonctionner avec le mode opératoire proposé.

Les analyses RMN DOSY ont montré que le greffage du DMAEMA sur le Flexibloc en présence de styrène ne semblait pas possible avec les modes opératoires étudiés. Cependant, un polymère constitué de polystyrène et de polyDMAEMA est formé, montrant qu'une réaction de polymérisation a bien lieu.

Il est possible que la présence du styrène ne permette pas de fonctionnaliser le Flexibloc avec DMAEMA, celui-ci semblant réagir préférentiellement sur le styrène plutôt que sur le polyacrylate de butyle du macro-amorceur. De plus, à cause de la taille élevée des chaînes de Flexibloc D1, la réaction entre le DMAEMA et le macro-amorceur peut être défavorisée en comparaison de la réaction entre le DMAEMA et le styrène, expliquant que la

fonctionnalisation n'ait pas abouti. Par conséquent, dans la suite de ce chapitre, une fonctionnalisation du Flexibloc sans styrène sera étudiée.

Un des composés obtenus (le LB-277) a été utilisé en photopolymérisation pour étudier l'influence du polyDMAEMA, même s'il n'est pas greffé au Flexibloc, sur les cinétiques de réactions. L'objectif était de déterminer si l'introduction de ce composé permettait d'obtenir des réactivités élevées en présence de l'ITX comme photoamorceur de Type II, indiquant un potentiel rôle de co-amorceur du polyDMAEMA.

1.2. Suivi en photopolymérisation

Bien que la modification du Flexibloc n'ait pas fonctionné, il est intéressant d'analyser l'impact du composé obtenu sur la cinétique de polymérisation. Pour ce faire, les photopolymérisations de résine contenant une quantité de LB-277 variant de 10%wt à 40%wt dans l'IBOA avec 0,1%wt d'ITX ont été suivies par RT-FTIR. Les suivis ont été réalisés pour des échantillons épais, sous l'irradiation de la même LED que dans la **Partie III** (LED à 405nm ; 170 mW/cm²). Par la suite, les résultats obtenus ont été comparés à ceux de résines contenant le Flexibloc D1 à la place du composé LB-277, et à une résine avec 99,9%wt d'IBOA et 0,1% d'ITX.

Pour les systèmes à base de LB-277, les cinétiques de polymérisation sont nettement plus élevées que celles du système contenant uniquement de l'IBOA, et cela, pour toutes les concentrations (**Figure 5**). Cette amélioration de la réactivité peut être engendrée par l'augmentation de la viscosité suite à l'ajout de LB-277, qui limite l'inhibition par le dioxygène, phénomène particulièrement problématique dans le cas de l'utilisation d'un photoamorceur de Type II comme l'ITX. Cependant, le DMEAMA contenu dans le composé LB-277 peut aussi avoir un rôle de co-amorceur engendrant une réactivité plus élevée des systèmes photopolymérisables le contenant.

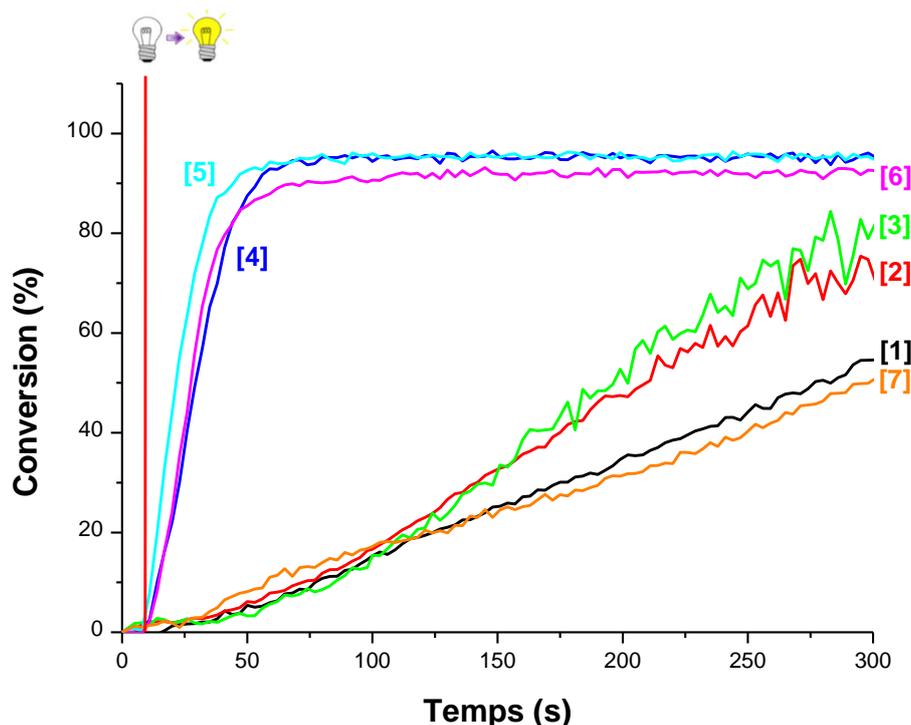


Figure 5 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variables de macro-amorceur : [1] 10%wt de Flexibloc D1, [2] 25%wt de Flexibloc D1, [3] 40%wt de Flexibloc D1, [4] 10%wt de LB-277, [5] 25%wt de LB-277, [6] 40%wt de LB-277, [7] IBOA seul ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Pour confirmer cette hypothèse, il est intéressant de comparer les résultats des systèmes à base de Flexibloc D1, à ceux avec le LB-277. En effet, l'ajout de Flexibloc D1 dans une formulation va aussi augmenter la viscosité de cette dernière. De plus, comme montré dans la partie précédente, le Flexibloc D1 ne semble réamorcer que très faiblement la photopolymérisation. Ainsi, en comparant la réactivité des systèmes avec le composé synthétisé à des formulations avec le Flexibloc D1, il est possible de déterminer si les changements de cinétique sont liés à l'augmentation de la viscosité ou au rôle de co-amorceur du LB-277.

En superposant l'évolution du taux de conversion en fonction du temps, pour les différents systèmes étudiés, il apparaît que, pour toutes les concentrations, le composé LB-277 permet d'obtenir de meilleures réactivités que les formulations avec du Flexibloc D1 (**Figure 5**). Par conséquent, les cinétiques de réactions plus favorables, observées pour les résines à base de LB-277, ne sont pas expliquées uniquement par l'augmentation de la viscosité. Il est donc clair que les amines (DMAEMA) contenues dans LB-277 fonctionnent comme des co-amorceurs.

L'influence de l'introduction de LB-277 dans les résines est encourageante. En effet, l'ajout de ce composé a permis d'obtenir une excellente réactivité des systèmes

photopolymérisables en présence d'ITX. Cette amélioration des cinétiques de polymérisation semble indiquer que les amines (DMAEMA) contenues dans le mélange LB-277 ont bien un rôle co-amorceur. Toutefois, ces amines ne sont pas greffées sur le Flexibloc. De ce fait, le copolymère à blocs poly(IBOA)-(Flexibloc fonctionnalisé) ne peut être formé. L'analyse de ces systèmes n'a donc pas été poursuivie, l'objectif principal étant de réussir à modifier le Flexibloc D1 pour obtenir le copolymère mentionné précédemment. Ainsi, des essais de modification du Flexibloc D1 avec une amine tertiaire et sans styrène ont été réalisés.

1.3. Modification du Flexibloc D1 sans styrène avec une amine tertiaire

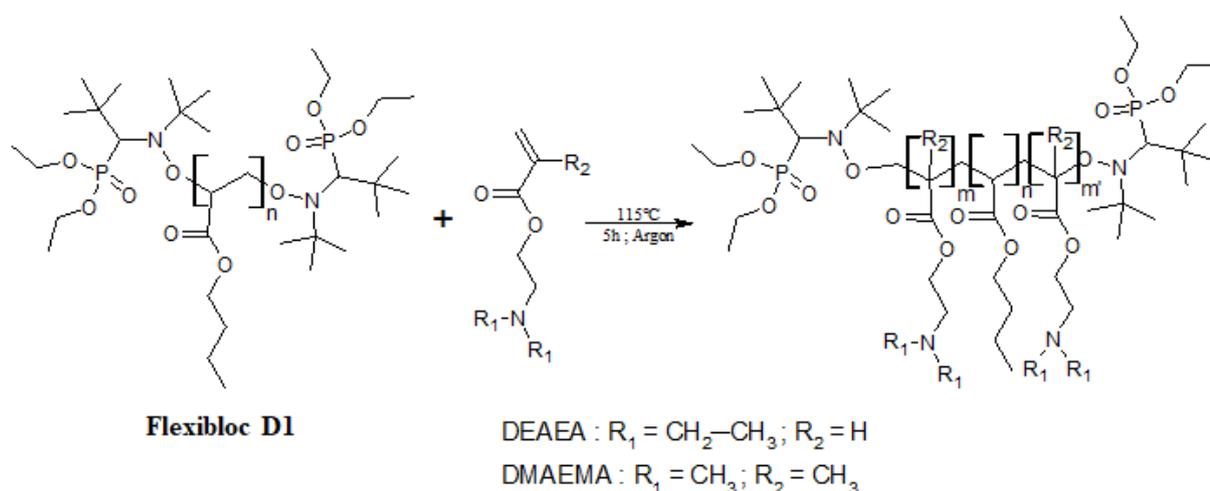
Le premier mode opératoire proposé pour la modification du Flexibloc D1 n'a pas permis la fonctionnalisation de ce dernier avec le DMAEMA. Lors des différentes synthèses, il était possible que le greffage du DMAEMA sur le Flexibloc soit défavorisé à cause de la présence du styrène. Par conséquent, une autre méthode de fonctionnalisation, sans styrène, a été étudiée.

1.3.1. Mode opératoire proposé

Cette seconde modification du Flexibloc D1 se base sur la procédure décrite par Brian Kejian *et al.*⁴ où il leur a été possible d'obtenir un copolymère à blocs poly(acrylate de butyle-co-acrylate de (diméthylamino)éthyle) en partant d'un polyacrylate de butyle fonctionnalisé avec des alcoxyamines SG-1. Ainsi, ce mode opératoire est particulièrement intéressant dans le cadre de la modification du Flexibloc D1 qui est un polyacrylate de butyle portant des fonctions SG-1 terminales.

La fonctionnalisation du Flexibloc D1 se déroule de la manière suivante : le macro-amorceur a été dissous dans l'acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle (DEAEA) (ou le DMAEMA). Ensuite, le milieu réactionnel a été placé sous atmosphère d'argon, puis mis à chauffer à 115°C pendant 5h (**Schéma 2**). Une fois la réaction terminée, le monomère restant a été précipité dans du pentane froid pour l'éliminer. Le détail des réactions est donné dans les modes opératoires LB-289 et LB-302, présentés en **annexes (synthèse LB-289 et LB-302)**.

Schéma 2 : Méthode pour la modification du Flexibloc en présence du DMAEMA ou de DEAEA.



Flexibloc modifié	Monomère utilisé	Formule chimique du monomère
Modification 3 : LB-289	Acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle (DEAEA)	
Modification 4 : LB-302	Méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (DMAEMA)	

Cette méthode de fonctionnalisation a été testée pour deux monomères différents, portant chacun une amine tertiaire. Pour les deux réactions étudiées, les quantités de réactifs introduites étaient identiques : 0,1 mmol (1 équiv.) de Flexibloc D1 et 16 mmol (160 équiv.) d'amine (DEAEA ou DMAEMA).

Une première synthèse en présence d'un monomère acrylique portant une amine tertiaire (le DEAEA) a été proposée. Le Flexibloc étant constitué d'un polyacrylate de butyle, il est intéressant de le faire réagir avec un autre monomère acrylique. En effet, les monomères acryliques possèdent généralement des cinétiques de réaction proches¹². De ce fait, il semble probable que la réaction entre le Flexibloc D1 et le DEAEA soit favorable.

Une seconde synthèse a été réalisée avec la même amine (DMAEMA) que lors de la fonctionnalisation en présence du styrène. En effet, lors de ces essais de modification du Flexibloc D1, il avait été émis comme hypothèse que le DMAEMA ne s'additionnait pas au macro-amorceur, à cause d'une réaction trop favorable entre le styrène et le DMAEMA. De ce fait, une réaction entre le Flexibloc D1 et le DMAEMA sans styrène semblerait pouvoir aboutir au macro-coamorceur souhaité. De plus, au vu des résultats obtenus lors des suivis RT-FTIR,

en présence du DMAEMA, l'amine tertiaire portée par ce monomère semble se comporter comme un co-amorceur avec l'ITX. Ainsi, le greffage du DMAEMA permettrait d'obtenir un macro-coamorceur efficace.

Comme précédemment, une fois la réaction terminée et les composés purifiés, des analyses RMN ^1H des produits obtenus ont été réalisées. Dans le cas de la synthèse en présence de DEAEA (LB-289), l'apparition de massifs à 2,58ppm et 2,69ppm indique que le DEAEA a polymérisé (**Figure 6**). Cependant, il n'est pas possible de dire si le Flexibloc a bien été fonctionnalisé. D'autres analyses doivent donc être réalisées.

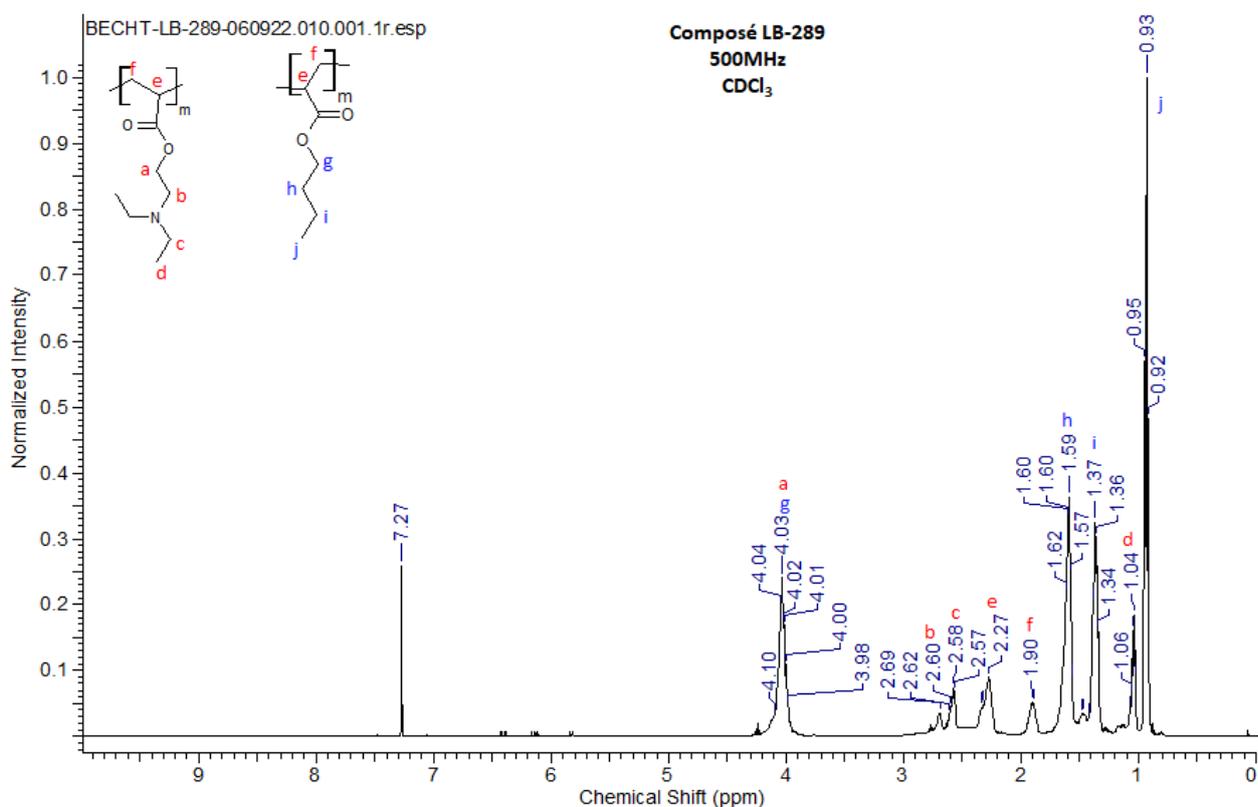


Figure 6 : Spectre RMN ^1H du composé LB-289.

Pour la synthèse à partir du DMAEMA (LB-302), l'augmentation de l'intensité du pic à 2,25ppm et l'apparition d'un massif à 2,53ppm correspondant au poly(DMAEMA) (**annexes Figure S4**), montre qu'une réaction de polymérisation a bien eu lieu^{6,9}. Toutefois, il n'est pas possible de conclure sur le greffage DMAEMA sur le Flexibloc. Par conséquent, des analyses supplémentaires sont nécessaires.

Il est à noter que des essais de polymérisation sans Flexibloc D1 ont été effectués pour le DEAEA ou le DMAEMA seul. Lors de ces essais, le milieu réactionnel, contenant uniquement le monomère, a été chauffé à 115°C et placé sous atmosphère d'argon, pour vérifier

qu'il n'y ait pas d'amorçage de la polymérisation sans les alcoxyamines du Flexibloc. Après 5h de réaction, pour les deux monomères, aucune polymérisation n'a été observée dans ces conditions. En effet, seul le monomère de départ était présent dans le milieu réactionnel (**annexes Figure S5 et S6**). Par conséquent, le Flexibloc D1 doit bien être introduit dans le milieu pour que la réaction ait lieu.

1.3.2. Analyses SEC

Pour déterminer si les chaînes de Flexibloc D1 ont été allongées, et donc vérifier si le greffage des amines (DMAEMA et DEAEA) a fonctionné, des analyses SEC des composés ont été réalisées. Comme précédemment, les résultats obtenus pour ces échantillons ont été comparés à ceux du Flexibloc D1 seul.

Pour le composé formé lors de la synthèse en partant du monomère DEAEA, une diminution des Mn, Mw, Mp est observée. De plus, la dispersité est relativement élevée (**Figure 7**). Il est donc possible que le greffage du DEAEA sur le Flexibloc D1 n'ait pas eu lieu. En outre, au vu de la dispersité et de la forte baisse du Mn, il semble très probable que, même si la fonctionnalisation a abouti, le macro-coamorceur portant du DEAEA ne soit pas majoritaire. Néanmoins, des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Dans le cas de la modification du Flexibloc D1 avec le DMAEMA, une diminution du Mn, du Mw et du Mp ainsi qu'une augmentation de la dispersité sont là encore observées (**Figure 7**). De ce fait, le mode opératoire proposé ne semble pas permettre la fonctionnalisation du Flexibloc D1 avec le DMAEMA. De plus, comme pour le composé LB-289, la dispersité élevée, ainsi que la diminution importante du Mn, semblent indiquer que même si la modification du Flexibloc a fonctionné, le macro-amorceur fonctionnalisé ne serait pas majoritaire. Néanmoins, d'autres analyses doivent être réalisées pour confirmer ces résultats.

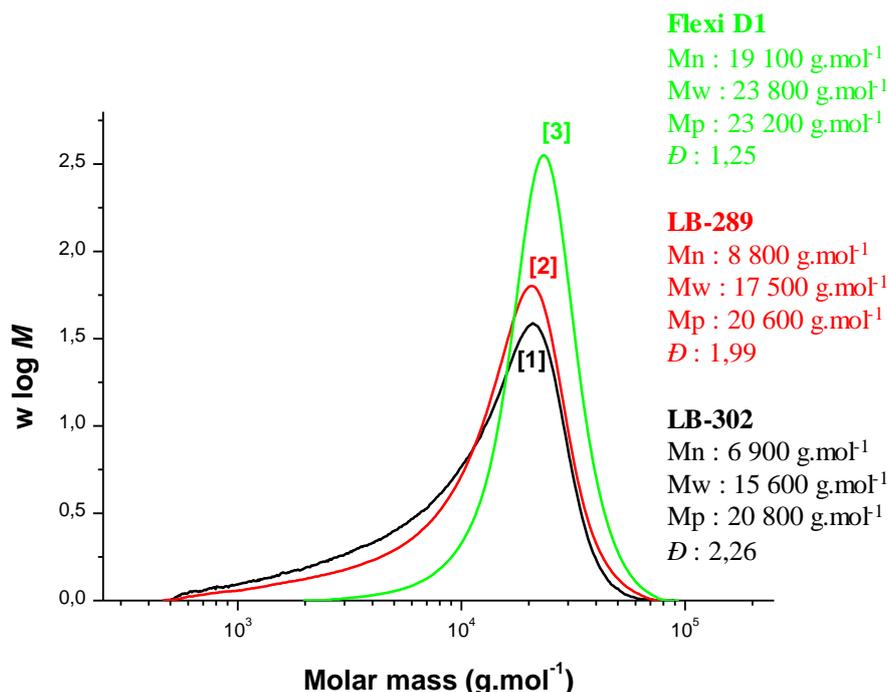


Figure 7 : Distributions massiques pour : [1] le composé LB-302 ; [2] le composé LB-289 ; et [3] le Flexibloc D1.

1.3.3. Analyses par RMN DOSY.

Comme précédemment, pour confirmer les résultats des analyses SEC, des analyses RMN DOSY ont été réalisées. Lors de l'analyse DOSY de l'échantillon contenant le LB-289, deux lignes de diffusion sont apparues sur le spectre (**Figure 8**). Par conséquent, l'échantillon est composé d'un mélange d'au moins deux espèces distinctes. De plus, la ligne de diffusion à $\log D = -10,20 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ne correspond qu'à des pics du proton liés au poly(DEAEA), tandis que la ligne à $\log D = -10,30 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ correspond uniquement à des protons du Flexibloc D1. Ainsi, le greffage du DEAEA sur le macro-amorceur ne semble pas avoir fonctionné.

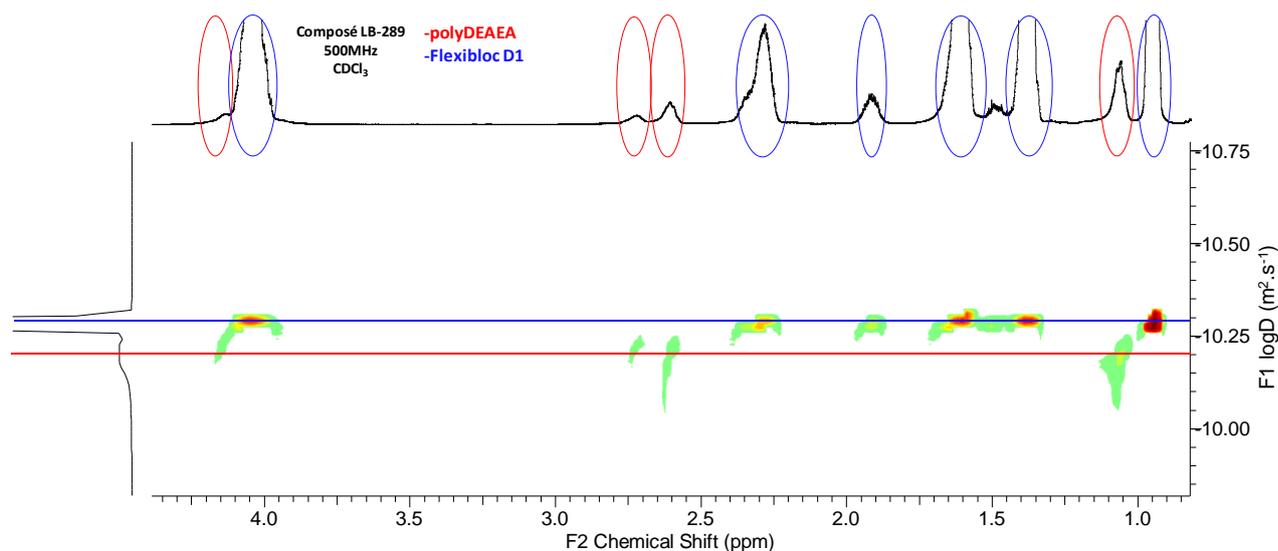


Figure 8 : Spectre RMN DOSY du composé LB-289.

Pour le composé LB-302, la même observation que pour le LB-289 peut être faite (**annexe Figure S7**). Deux lignes de diffusion majoritaires sont aussi visibles sur le spectre RMN DOSY. Une ligne de diffusion correspond uniquement au Flexibloc D1, tandis que l'autre ligne de diffusion correspond au polyDMAEMA. Par conséquent, le greffage de l'amine tertiaire ne semble pas fonctionner avec ce mode opératoire.

Les analyses SEC et les RMN DOSY montrent que la fonctionnalisation du Flexibloc D1 n'a pas abouti avec la méthode de synthèse proposée pour le DEAEA ainsi que pour le DMAEMA. Par conséquent, dans la suite de cette thèse, les essais de fonctionnalisation du Flexibloc n'ont pas été poursuivis. La synthèse d'un macro-coamorceur en partant des constituants initiaux (acrylate de butyle et DEAEA) sera donc étudiée dans la suite de ce chapitre. Néanmoins, il peut être intéressant d'évaluer l'impact du poly(DEAEA) (LB-289), sur la cinétique de photopolymérisation. Cette étude sera réalisée dans la sous-partie suivante.

1.4. Utilisation du composé (LB-289) obtenu en photopolymérisation

Dans cette partie, la photopolymérisation de formulations contenant des concentrations de LB-289 comprises entre 10%wt et 40%wt, en présence d'IBOA et de 0,1%wt d'ITX ont été suivies par RT-FTIR pour des échantillons de 2mm d'épaisseur, sous l'irradiation de la LED à 405nm d'une puissance de 170 mW/cm². Les cinétiques de polymérisation ont par la suite été

comparées à celles de systèmes avec du Flexibloc D1 à la place du LB-289 et à une résine ne contenant que de l'IBOA et de l'ITX.

En s'intéressant à la superposition des cinétiques pour les systèmes contenant le LB-289 ou le Flexibloc D1 ou l'IBOA seul, il apparaît que la réactivité des résines, avec le composé synthétisé, est nettement plus favorable que celle pour des formulations à base de Flexibloc D1 ou avec uniquement de l'IBOA (**Figure 9**). Comme précédemment, l'introduction des deux composés (LB-289 et Flexibloc D1) va induire une augmentation de la viscosité des formulations, réduisant l'inhibition par le dioxygène. De ce fait, de meilleures cinétiques de polymérisation sont obtenues pour les formulations contenant les deux macromolécules. Néanmoins, les résines avec le LB-289 donnent accès à des cinétiques de polymérisation beaucoup plus favorables que celles avec le Flexibloc D1. Par conséquent, la réactivité plus favorable permise par le LB-289 n'est pas seulement expliquée par une augmentation de la viscosité. Ainsi, les amines tertiaires contenues dans le mélange LB-289 jouent clairement un rôle de co-amorceur.

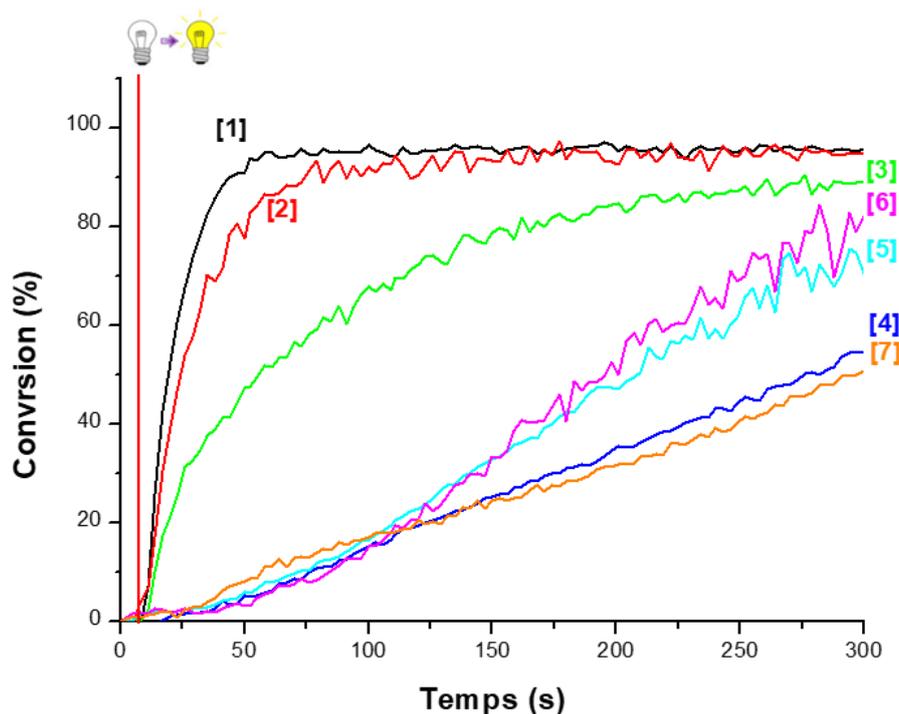


Figure 9 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variables de macro-amorceur : [1] 10%wt de LB-289, [2] 25%wt de LB-289, [3] 40%wt de LB-289, [4] 10%wt de Flexibloc D1, [5] 25%wt de Flexibloc D1, [6] 40%wt de Flexibloc D1, [7] IBOA seul. ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Le DEAEA n'étant pas greffé au Flexibloc D1, les études n'ont pas été poursuivies. Cependant, au regard des cinétiques de photopolymérisation, les amines (DMAEMA et DEAEA) choisies pour modifier le Flexibloc D1 semblent bien fonctionner comme des co-amorceurs. De ce fait, il est intéressant d'utiliser ces amines tertiaires pour synthétiser un macro-coamorceur en repartant des monomères. Dans la suite de cette thèse, l'objectif a donc été de synthétiser des macro-coamorceurs en partant du DEAEA et de l'acrylate de butyle (ABu).

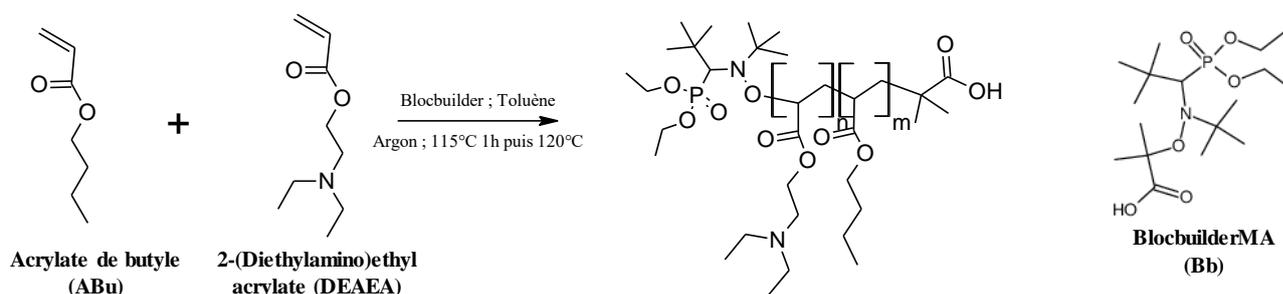
2. Synthèse d'un macro-coamorceur à base de polyacrylate de butyle portant une amine tertiaire

2.1. Synthèses étudiées

La voie de synthèse étudiée se base sur celle décrite par Cherifi Nabila *et al.*¹³ où il leur a été possible d'obtenir un copolymère poly(n-butyle acrylate-co-méthyle méthacrylate) par NMP, en utilisant le BlocBuilder comme agent de contrôle¹³. Pour synthétiser les macro-coamorceurs souhaités, le mode opératoire de la synthèse proposée dans l'article a été adapté. Dans un premier temps, le méthacrylate de méthyle a été remplacé par le DEAEA. Ensuite, pour éviter les problèmes de réactivité, liés à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, la synthèse des macro-coamorceurs a été réalisée dans le toluène, tandis que dans l'article, la synthèse est réalisée sans solvant.

Le mode opératoire pour synthétiser les macro-coamorceurs est le suivant : l'acrylate de butyle, le DEAEA, le toluène, ainsi que le BlocBuilder, ont été introduits dans un ballon. Ensuite, le milieu réactionnel a été placé sous atmosphère d'argon. Enfin, le mélange réactionnel a été mis sous agitation et à chauffer à 115°C, pendant 24h pour atteindre les taux de conversions visés (**Schéma 3**). Une fois la synthèse terminée, le toluène a été évaporé, et les monomères excédants éliminés par précipitation. Avant toutes caractérisations, le milieu réactionnel a été laissé à sécher sous vide pour évaporer le pentane restant. Le détail des synthèses est donné en **annexe** dans les modes opératoires **LB-333 à LB-345**.

Schéma 3 : Méthode pour la synthèse de macro-coamorceur en présence du DEAEA et de l'acrylate de butyle, la composition ainsi que les Mn visés pour les différents composés sont donnés dans le tableau ci-dessous.



Macro-coamorceur	Composition visée (% molaire)	Mn visé	Taux de conversion des monomères visé (%)	Taux de conversion final (%)
LB-333	5% de DEAEA 95% d'ABu	20 000 g.mol ⁻¹	70%	66%
LB-345	8% de DEAEA 92% d'ABu	20 000 g.mol ⁻¹	70%	68%
LB-334	16% de DEAEA 84% d'ABu	20 000 g.mol ⁻¹	70%	70%
LB-337	33% de DEAEA 67% d'ABu	20 000 g.mol ⁻¹	70%	89%

Ces synthèses ont été étudiées pour des quantités d'ABu et de DEAEA variées : la synthèse du composé LB-333 a été réalisée en présence de 3,3 mmol (1équiv.) de DEAEA et 84 mmol (25 équiv.) d'ABu, celle du LB-334 avec 13 mmol (1équiv.) de DEAEA pour 70 mmol (5,4 équiv.) d'ABu, celle du LB-337 avec 26 mmol (1équiv.) de DEAEA pour 52 mmol (2 équiv.) d'ABu, enfin, celle du composé LB-345 a été effectuée avec 6,6 mmol (1équiv.) de DEAEA et 79 mmol (12 équiv.) d'ABu. Pour toutes ces synthèses, la quantité de BlocBuilder (0,4 mmol) et le volume de toluène (10 mL) ont été gardés constants.

Lors de la synthèse des macro-coamorceurs, différents essais ont été effectués en introduisant des fractions molaires variables de DEAEA et d'acrylate de butyle, mais en conservant les mêmes conditions de réaction (**Schéma 3**). L'objectif de ces tests était d'obtenir des macro-coamorceurs avec des fractions variables de DEAEA pour étudier l'influence de la quantité de cette dernière sur les cinétiques de photopolymérisation.

Pendant les réactions, des prélèvements ont été réalisés pour suivre l'évolution du taux de conversion. Ces suivis ont été effectués en mesurant le taux de solide, correspondant à la quantité de polymère contenue dans le milieu et donc au taux de conversion des monomères introduits. Pour effectuer ces suivis, une faible quantité du milieu réactionnel (0,05ml) était prélevée à l'aide d'une seringue. La masse du mélange était mesurée. Ensuite, les monomères

non polymérisés, ainsi que le solvant, étaient évaporés sous vide. Finalement, la masse du solide restant (polymère) était mesurée.

Pour toutes les synthèses effectuées, la réaction a été suivie comme décrit précédemment, et l'évolution du $\ln(1/(1 - conversion))$ en fonction du temps était reportée pour vérifier que la polymérisation était bien contrôlée (**Figure 10**). Lorsque la polymérisation est contrôlée, la cinétique de réaction suit une loi cinétique d'ordre 1 qui est définie par l'Equation 1 ci-dessous¹⁴ :

$$\ln\left(\frac{1}{1 - conversion}\right) = \ln\left(\frac{[M_0]}{[M_0](1 - conversion)}\right) = \ln\left(\frac{[M_0]}{[M_t]}\right) = k_p \cdot [P^*] \cdot t$$

Equation 1 : Loi cinétique d'ordre 1 pour la polymérisation radicalaire contrôlée.

Avec : $[M_0]$ la concentration initiale en monomère, $[M_t]$ la concentration en monomère à un temps t , k_p la constante de propagation, donnée ici en $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, $[P^*]$ la concentration en radicaux propageant et t le temps en minutes.

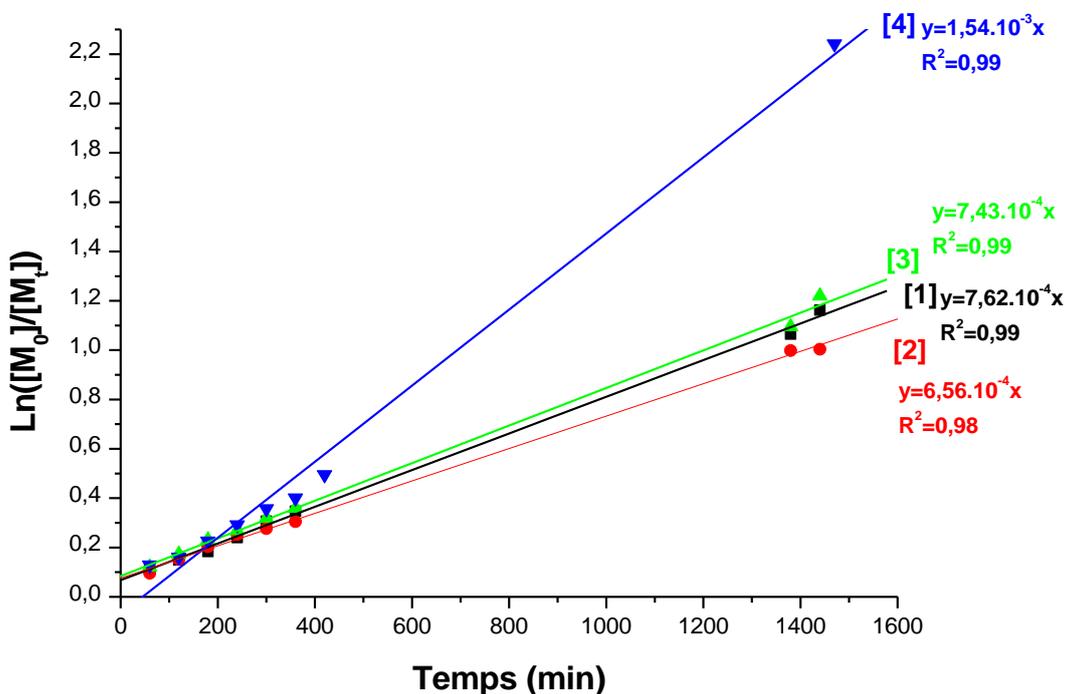


Figure 10 : Suivi des cinétiques de réaction pour la synthèse des macro-coamorceurs : [1] LB-337 ; [2] LB-333 ; [3] LB-334 ; [4] LB-345. Les équations des droites sont aussi données. Le coefficient directeur des droites correspond au $k_p \cdot [P^*]$ et est donné en $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$.

Pour les quatre synthèses étudiées, une variation linéaire du $\ln([M_0]/[M_t])$ est bien observée. Par conséquent, la réaction de polymérisation peut être supposée comme contrôlée. Cependant, il existe des écarts entre les cinétiques de réactions des différents systèmes étudiés. Il est possible que ces différences de cinétiques soient entraînées par la variation de la fraction de DEAEA contenue dans le milieu réactionnel. Néanmoins, il ne semble pas exister de corrélation entre l'évolution de la quantité de DEAEA dans le mélange réactionnel et la cinétique de polymérisation (**Figure 10**). En effet, avec 8% de DEAEA, la cinétique de polymérisation est nettement plus rapide que pour toutes les autres fractions d'amine, tandis qu'avec 5% de DEAEA, la cinétique de réaction est la plus lente. Finalement, avec 16% et 33% d'amine, les cinétiques de réactions sont identiques. Malgré le dégazage initial, il est possible que du dioxygène, encore présent dans le milieu réactionnel, entraîne ces différences de réactivité. De plus, au vu des temps de réaction relativement longs, il est possible qu'il y ait une réoxygénation du milieu réactionnel. De ce fait, le dioxygène peut inhiber les radicaux propageants, engendrant une diminution de la cinétique de réaction.

Une fois les réactions terminées et les purifications réalisées, les composés obtenus ont été analysés par RMN ^1H . Les spectres des différents échantillons sont relativement comparables (**Figure 11 et annexes Figure S8 à S10**). Des massifs à 0,92 ppm, 1,36 ppm, et 1,58 ppm, correspondant uniquement au polyacrylate de butyle, sont présents sur le spectre. D'autres massifs à 1,02 ppm, 2,58 ppm et 2,62 ppm, liés au poly(DEAEA), sont aussi observables. Enfin, des massifs, communs aux deux monomères, à 1,88 ppm, 2,26 ppm et 4,02 ppm sont visibles sur les spectres. Cependant, pour le composé LB-333, le massif entre 2,53 ppm et 2,63 ppm, présent sur les spectres RMN des autres composés, n'est pas observable. Il est possible que pour ce composé, la quantité de DEAEA introduite soit insuffisante pour que ces pics puissent être visibles en RMN ^1H . La présence des différents massifs montre qu'une réaction de polymérisation a bien eu lieu. De plus, les monomères initiaux ont été totalement éliminés. En effet, aucun pic entre 5,78 ppm et 6,41 ppm, correspondant aux protons éthyléniques de l'acrylate, ne sont présents sur les spectres.

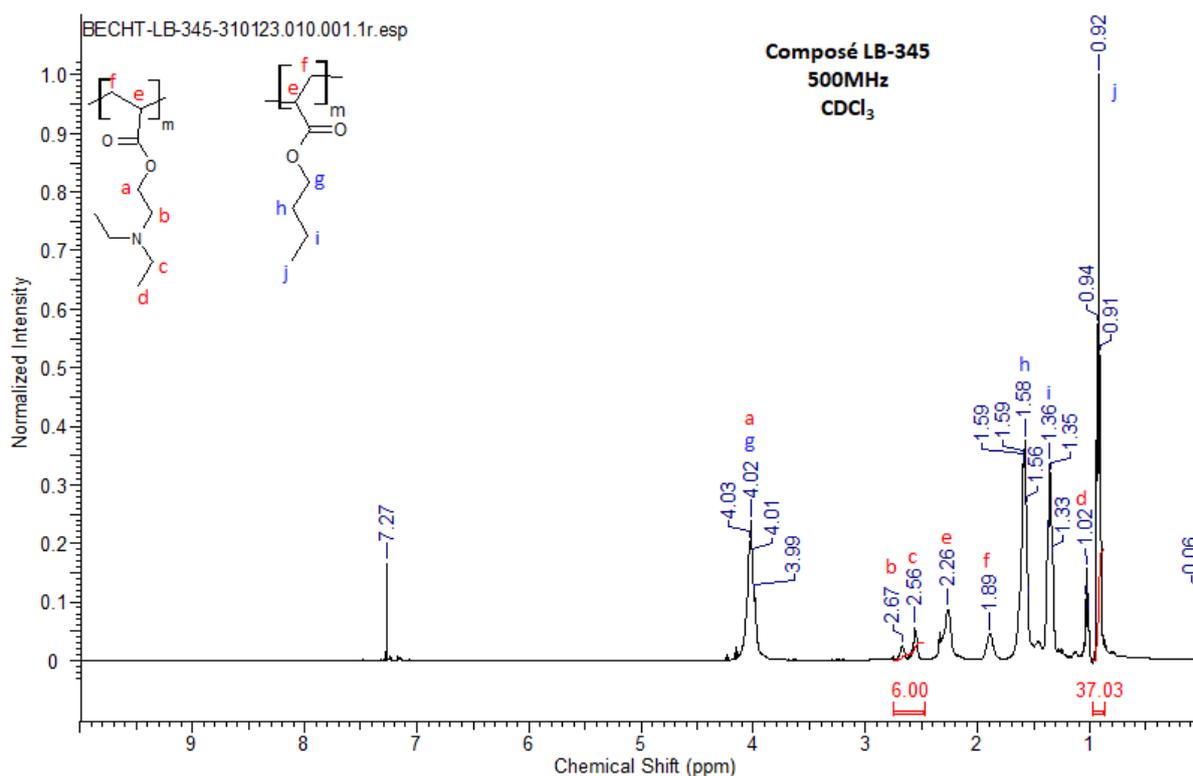


Figure 11 : Spectre RMN ^1H du composé LB-345.

Il est intéressant d'intégrer le massif à 0,92 ppm ainsi que celui compris entre 2,58 ppm et 2,62 ppm correspondant respectivement aux 3 hydrogènes en bout de chaîne du polyacrylate de butyle et aux 6 hydrogènes en α de l'azote du polyDEAEA (Figure 11 ; annexes Figure S8 à S10). Ces massifs sont relativement bien définis, il est donc possible d'avoir une approximation de la quantité d'amine tertiaire pouvant être contenue dans le macro-coamorceur. Par exemple, le calcul pour la fraction d'amine pour le LB-345 (Figure 11) est le suivant : $(6/6)/(6/6 + 37/3) = \frac{1}{14} = 0,08$ soit 8% molaire d'amine dans le composé synthétisé. Les fractions d'amines pour les différents macro-amorceurs sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Récapitulatif des compositions visées et calculées pour les différents macro-coamorceurs.

Macro-coamorceur	Composition visée (% molaire)	Composition calculée par RMN ^1H (% molaire)
LB-333	5% de DEAEA 95% d'ABu	Signal trop faible
LB-345	8% de DEAEA 92% d'ABu	8% de DEAEA 92% d'ABu
LB-334	16% de DEAEA 84% d'ABu	16% de DEAEA 84% d'ABu
LB-337	33% de DEAEA 67% d'ABu	25% de DEAEA 75% d'ABu

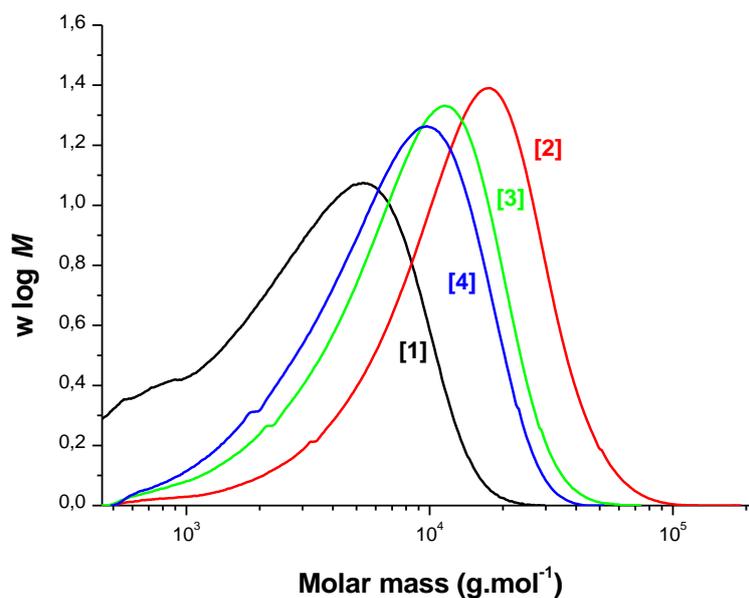
Il est à noter que, lorsque la fraction de DEAEA présente dans les composés a pu être calculée, celle-ci est généralement similaire à la fraction de DEAEA introduite en début de réaction. Toutefois, pour le composé LB-337, la fraction d'amine tertiaire calculée est inférieure à celle qui avait été introduite au début de la synthèse (**Tableau 1**). Il est possible qu'à cause de la faible résolution des massifs, la valeur des intégrations ne soit pas exacte. Par conséquent, la valeur calculée à l'aide de l'intégration du spectre peut légèrement différer de la fraction attendue.

2.2. Analyses SEC

Comme précédemment, pour vérifier si le macro-coamorceur a été formé, les analyses RMN ^1H ne sont pas suffisantes. Par conséquent, des analyses SEC des composés synthétisés ont été effectuées.

Pour toutes les synthèses, les M_n observés lors des analyses SEC sont inférieurs aux M_n visés (20 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour toutes les synthèses) (**Figure 12**). Il est possible que la purge initiale n'ait pas été suffisante pour éliminer la totalité du dioxygène ou qu'il y ait eu un retour de ce dernier dans le milieu réactionnel, au vu des temps de réaction longs. De ce fait, l'oxygène aurait inhibé une partie des radicaux amorceurs et propageants, expliquant les M_n plus faibles que ceux attendus. Néanmoins, la dispersité pour les composés synthétisés est relativement faible (D comprise entre 1,8 et 2,1), indiquant que les polymères contenus dans ces échantillons ont des longueurs de chaîne assez proches.

Figure 12 : Distributions massiques pour les composés [1] LB-333 ; [2] LB-345 ; [3] LB-334 ; [4] LB-337. Les M_n , M_w , M_p , et \bar{D} sont aussi données dans le tableau suivant.



	LB-333	LB-345	LB-334	LB-337
M_n	2 100 g.mol ⁻¹	9 200 g.mol ⁻¹	5 700 g.mol ⁻¹	4 800 g.mol ⁻¹
M_w	4 400 g.mol ⁻¹	17 000 g.mol ⁻¹	10 500 g.mol ⁻¹	8 800 g.mol ⁻¹
M_p	6 900 g.mol ⁻¹	17 900 g.mol ⁻¹	12 200 g.mol ⁻¹	9 700 g.mol ⁻¹
\bar{D}	2,1	1,8	1,8	1,8

2.3. Analyses RMN DOSY

Les analyses SEC ne permettant pas de conclure avec certitude sur la formation des macro-coamorceurs, des caractérisations par RMN DOSY ont donc été réalisées. Pour les quatre composés synthétisés (LB-333, LB-334, LB-337 et LB-345) une seule ligne de diffusion est visible sur les spectres RMN DOSY. De plus, tous les protons sont corrélés à cette ligne de diffusion (**Figure 13 ; annexes Figure S11 à S13**). Par conséquent, une seule espèce chimique est présente dans les échantillons analysés. Les macro-coamorceurs ont donc été obtenus avec la synthèse proposée.

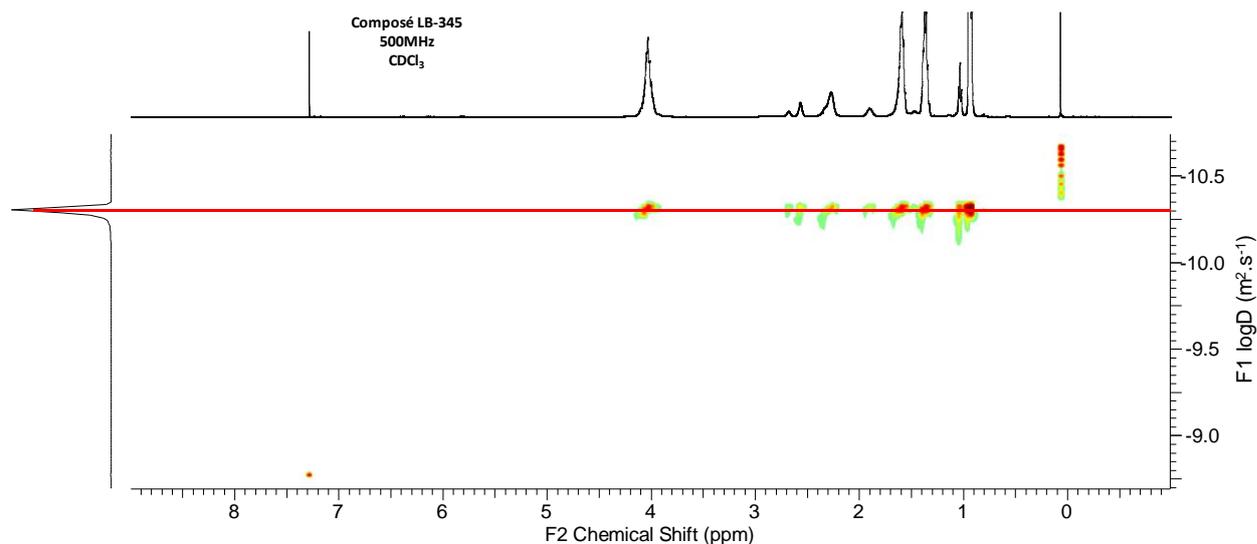


Figure 13 : Spectre RMN DOSY du composé LB-345.

Par la suite, les différents macro-coamorceurs seront introduits dans des résines photopolymérisables, pour évaluer leur influence sur les cinétiques de photopolymérisation.

2.4. Caractérisation des macro-coamorceurs : Mesure de Tg

Pour que les matériaux polymères formés à partir de ces macro-coamorceurs et de l'IBOA présentent des propriétés mécaniques intéressantes, telles qu'une bonne résistance aux chocs ou une tenue mécanique élevée, il est nécessaire que l'écart entre les Tg de ces deux composés soit important¹⁵. Ainsi, les Tg des différents composés synthétisés ont été mesurées.

La Tg des macro-coamorceurs est faible et comprise entre -49°C et -65°C (**annexes Figure S14**). Il est à remarquer que, lorsque la fraction de DEAEA dans le macro-coamorceur augmente, la Tg du composé diminue (**Tableau 2**). La présence des groupes éthyles, portés par l'amine du DEAEA peut induire une certaine augmentation du volume libre sur les chaînes des macro-coamorceurs. Ainsi, l'augmentation de la fraction de DEAEA pourrait entraîner une hausse du volume libre, engendrant un degré de liberté plus élevé des chaînes polymères et expliquant la diminution de la Tg¹⁶.

Tableau 2 : Récapitulatif des Tg et des fractions d'amine pour les différents macro-coamorcesurs.

	LB-333	LB-345	LB-334	LB-337
Composition	5% de DEAEA 95% d'ABu	8% de DEAEA 92% d'ABu	16% de DEAEA 84% d'ABu	25% de DEAEA 75% d'ABu
Tg (°C)	-48,9°C	-53,3°C	-57,3°C	-65,2°C

Finalement, les Tg des macro-coamorcesurs synthétisés sont comparables à celles du polyacrylate de butyle et du Flexibloc D1 (-50°C et -53,4°C respectivement), il est donc intéressant d'utiliser ces nouveaux composés en photopolymérisation.

3. Réactivité des résines avec les macro-coamorcesurs

Une fois les macro-coamorcesurs synthétisés, leurs réactivités en photopolymérisation, sous une LED à 405nm, ont été évaluées. Deux paramètres liés à ces macromolécules ont été étudiés : l'influence de la quantité de macro-coamorcesur dans la résine et l'impact de la fraction d'amines (DEAEA), contenues dans ces derniers. Les formules chimiques des composés utilisés lors des suivis RT-FTIR sont représentées dans le **Schéma 4**.

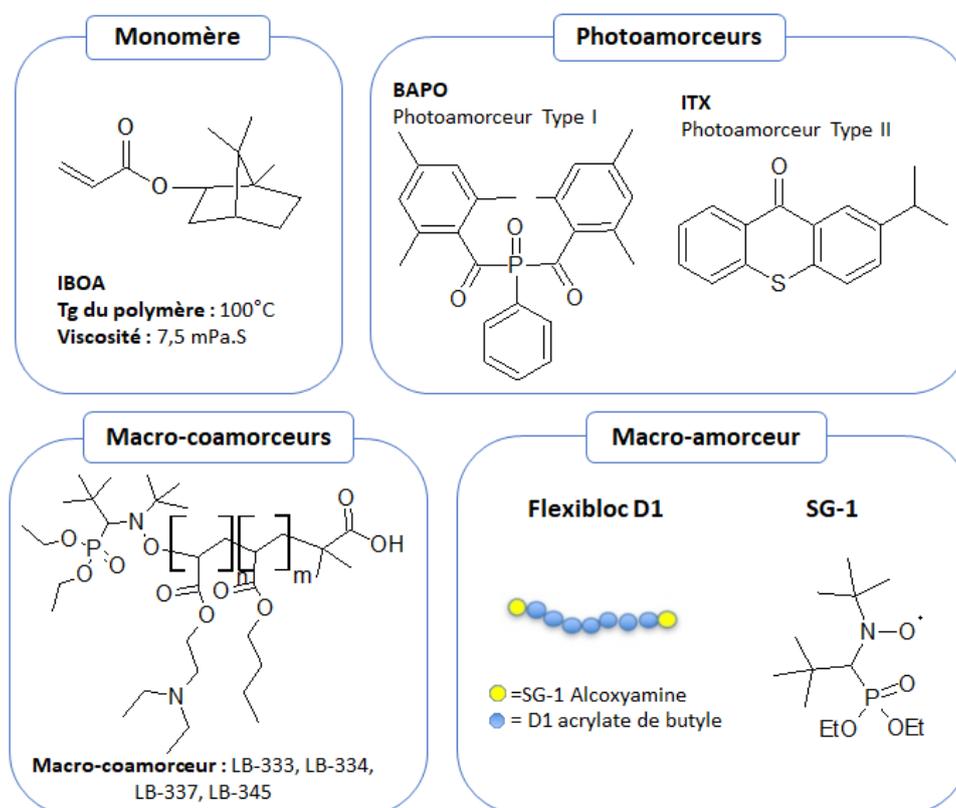


Schéma 4 : Formules des différents composés utilisés lors des photopolymérisations.

3.1. Influence de la quantité de macro-coamorceur

Dans un premier temps, l'influence de la quantité de macro-coamorceur sur la cinétique de polymérisation a été évaluée pour les différents composés synthétisés (LB-333 ; LB-334 ; LB-337 ; LB-345). Les cinétiques de photopolymérisation ont été suivies par RT-FTIR pour des résines contenant une fraction de macro-amorceur variant entre 10%wt à 40%wt dans de l'IBOA en présence de 0,1%wt d'ITX.

En s'intéressant aux résines contenant le macro-coamorceur LB-345, il apparaît que l'augmentation de la fraction de ce dernier n'affecte pas la réactivité du système. En effet, les taux de conversion maximums atteints, ainsi que les cinétiques de polymérisation (R_p et k_p) sont comparables pour toutes les fractions introduites (**Figure 14A ; annexes Tableau S1**). Pour les résines à base de LB-334 et LB-337, les cinétiques de polymérisation diminuent faiblement avec l'augmentation de fraction en macro-coamorceur (**Figure 14C et 14D ; annexes Tableau S2 et S3**). Dans le cas de LB-333 (**Figure 14B ; annexes Tableau S4**), la perte de réactivité est aussi observée, mais elle est nettement plus marquée. Il est à noter que les macro-coamorceurs synthétisés ont tendance à donner une coloration orange aux résines et aux échantillons polymérisés. De plus, les polymères contenant plus de 25%wt de macro-coamorceur sont assez opaques. Il est donc possible que les macro-coamorceurs synthétisés engendrent un effet de filtre interne lors de la photopolymérisation, expliquant ainsi la perte de réactivité suite à l'augmentation de la concentration en macro-coamorceur dans les systèmes.

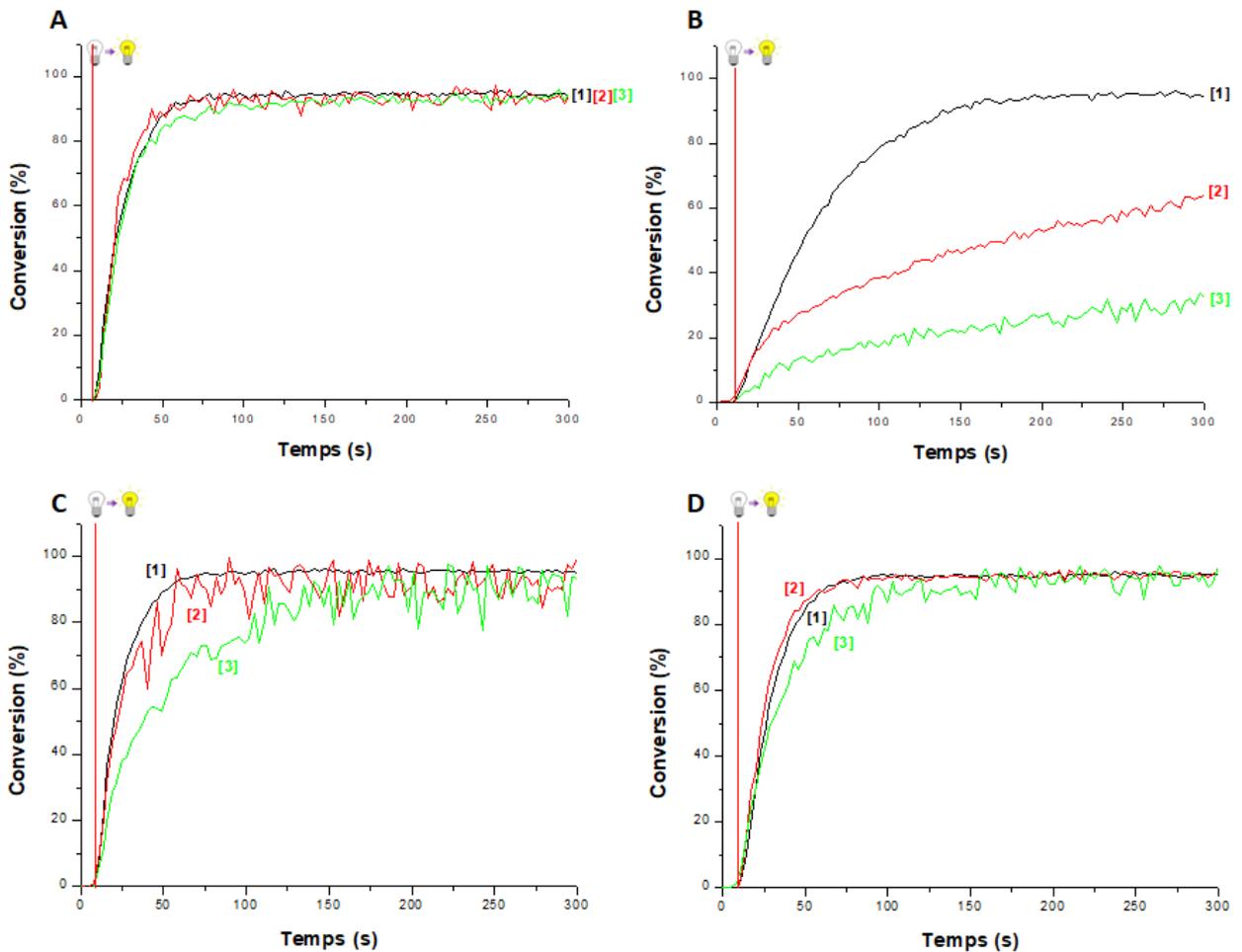


Figure 14 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation, sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX dans l'IBOA pour le macro-coamorceur (A) LB-345 ; (B) LB-333 ; (C) LB-334 ; (D) LB-337. Avec pour tous les graphiques : [1] 10%wt de macro-coamorceur, [2] 25%wt de macro-coamorceur, [3] 40%wt de macro-coamorceur ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Pour vérifier cette hypothèse, des suivis de photopolymérisation pour les mêmes formulations ont été effectués, pour des échantillons de plus faibles épaisseurs (100 μm) (**Figure 15**). Des suivis cinétiques ont aussi été réalisés pour des résines ne contenant que de l'IBOA (99,9%wt) et 0,1%wt d'ITX. En s'intéressant à l'influence de la fraction de macro-coamorceur, il apparaît que lorsque la concentration de ce dernier est passée de 10% wt à 25% wt dans un système, la cinétique de réaction devient plus favorable, et cela, pour tous les composés synthétisés (LB-333 ; LB-334 ; LB-337 et LB-345 ; **Figure 15**). En augmentant la concentration de macro-coamorceur de 25% wt à 40% wt cela n'a qu'une très faible influence sur la cinétique de polymérisation. En effet, les R_p et les k_p , pour tous les systèmes avec les macro-coamorceurs, sont comparables pour ces deux concentrations (**Tableau S5 à S8**). Toutefois, les taux de conversion avec 40%wt de LB-334 (94%), de LB-337 (96%) ou de LB-345 (95%) sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec 25%wt de macro-coamorceur (90% pour LB-334, 94% pour LB-337 et 92% pour LB-345). Pour les échantillons minces,

l'augmentation de la concentration en macro-coamorceur a l'effet inverse de ce qui avait été observé pour les échantillons épais. L'effet de filtre interne engendré par ces composés est donc bien confirmé.

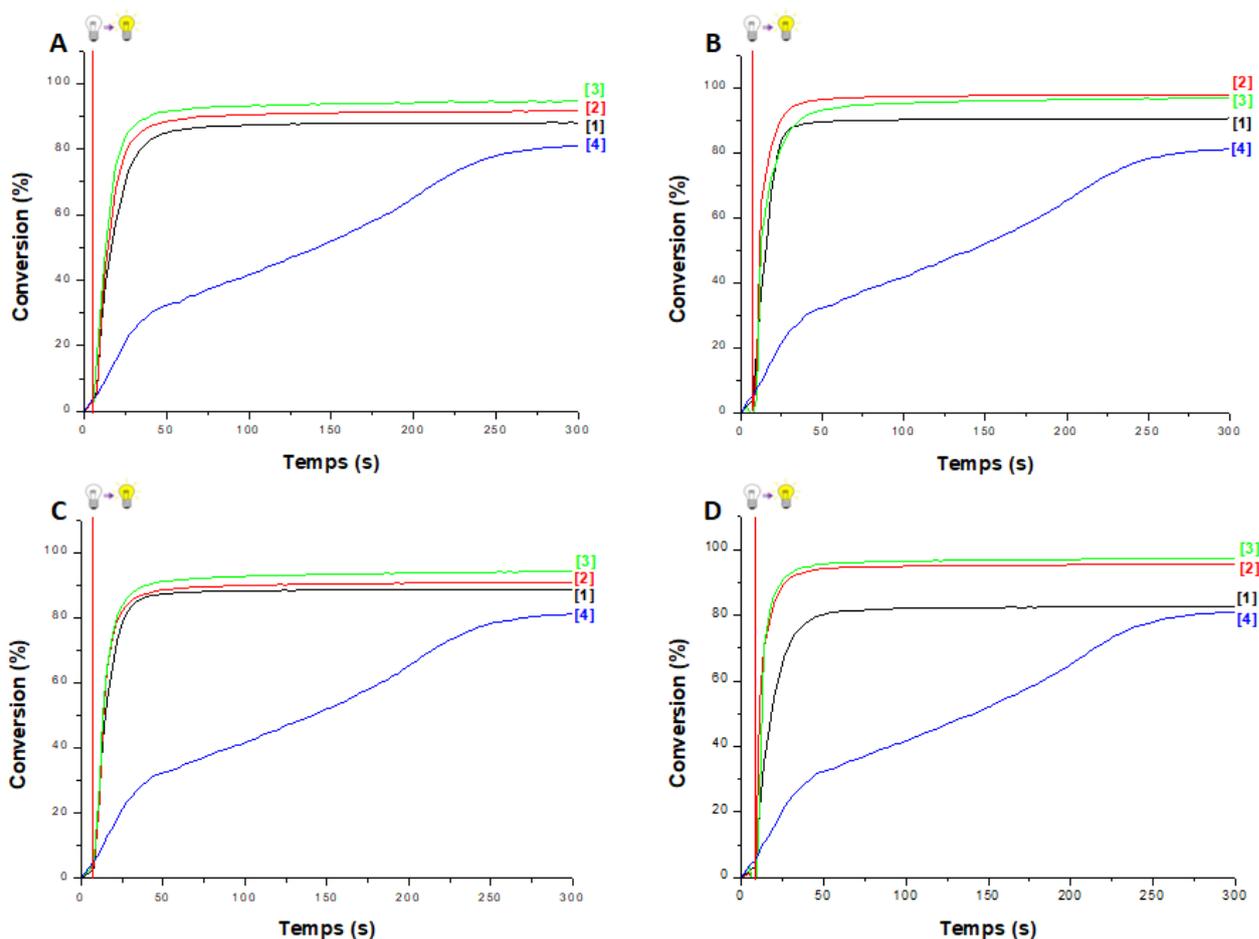


Figure 15 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation d'échantillons minces (100µm), de résines contenant 0,1%wt d'ITX dans l'IBOA pour le macro-coamorceur (A) LB-345 ; (B) LB-333 ; (C) LB-334 ; (D) LB-337. Avec pour tous les graphiques : [1] 10%wt de macro-coamorceur, [2] 25%wt de macro-coamorceur, [3] 40%wt de macro-coamorceur, [4] IBOA seul ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

L'amélioration de la réactivité suite à l'augmentation de la concentration en macro-coamorceur dans le cas des échantillons minces est particulièrement intéressante. En effet, lorsque la fraction de macro-coamorceur augmente, la quantité d'amine tertiaire, contenue dans la résine, augmente également. Ces amines ont un rôle de co-amorceur en présence de photoamorceurs tels que l'ITX³. De plus, en comparant les cinétiques de photopolymérisation des résines avec les macro-coamorceurs à celles d'un système ne contenant que de l'IBOA et de l'ITX (**Figure 15**), une réactivité nettement plus élevée est observée pour les formulations avec les macro-coamorceurs. Le mécanisme de la photopolymérisation peut donc correspondre à celui décrit dans le **Schéma 5**, où les amines, fonctionnalisant les composés synthésés, se comportent comme des donneurs d'hydrogène en présence d'ITX et permettent d'amorcer la

réaction de polymérisation. Ainsi, l'amorçage de la polymérisation se ferait grâce aux radicaux aminoalkyles portés par le macro-coamorceur, engendrant la formation du copolymère à blocs.

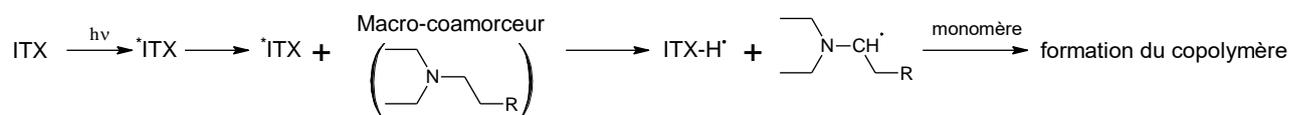


Schéma 5 : Mécanisme proposé pour la photopolymérisation avec le macro-coamorceur et l'ITX.

Néanmoins, il est aussi possible que la meilleure réactivité de ces systèmes ne soit que liée à l'augmentation de la viscosité induite par l'ajout des macromolécules. Comme cela a été expliqué dans la **Partie III ; Chapitre 1**, une viscosité élevée permet de réduire l'inhibition par le dioxygène qui est particulièrement problématique lors de l'utilisation de photoamorceur de Type II¹⁷. Pour montrer si la réactivité élevée des résines contenant les macro-coamorceurs est liée à la viscosité, les résultats obtenus seront comparés, dans la suite de cette partie, à des suivis RT-FTIR pour des systèmes à base de Flexibloc D1 avec une viscosité comparable.

3.2. Opacité des échantillons

Il est intéressant de discuter de l'aspect des polymères obtenus en fonction de la concentration initiale en macro-coamorceur. En effet, cela peut donner une première idée de la micro/nano structuration de l'échantillon et de la taille des domaines constituant ce dernier, comme décrit précédemment (**Partie III ; Chapitre 1**)¹⁸. Pour les échantillons à base de LB-345, l'opacité augmente avec la concentration en macro-coamorceur. L'échantillon en contenant 10% wt est transparent, tandis que les polymères avec 25% wt et 40% wt sont opaques (**Figure 16**). Ce changement d'aspect montre que la fraction en macro-coamorceur pourrait avoir une influence sur la micro/nano structuration des échantillons. Le fait que le polymère avec 10% wt de LB-345 soit transparent est encourageant. En effet, la lumière visible est capable de traverser ce polymère. Il est donc possible que la taille des domaines formant la structure du matériau soit inférieure à 200nm. Pour les matériaux opaques (25% wt et 40% wt LB-345) il est possible que seule une macro-séparation de phase soit obtenue.

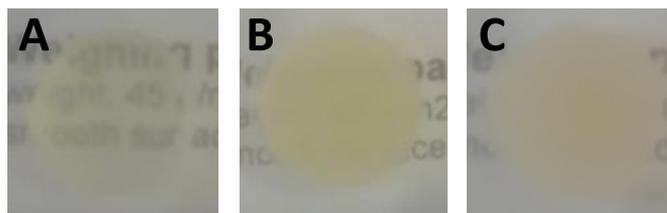


Figure 16 : Photos des polymères obtenus avec 0,1%wt d'ITX dans l'IBOA en présence de : A) 10%wt de LB-345, B) 25%wt de LB-345, C) 40%wt de LB-345.

Le même phénomène qu'avec le LB-345 est observé pour les polymères à base de LB-334 et LB-337 (**Figure 17**). Il est à remarquer que la fraction de DEAEA ne semble pas impacter l'opacité des échantillons pour ces 3 macro-coamorceurs (LB-345, LB-333 et LB-337). De ce fait, il est possible que la quantité de DEAEA portée par le macro-coamorceur n'ait pas une influence notable sur la structuration. Toutefois, il est nécessaire de confirmer cette hypothèse par des analyses AFM qui seront présentées dans le chapitre suivant.

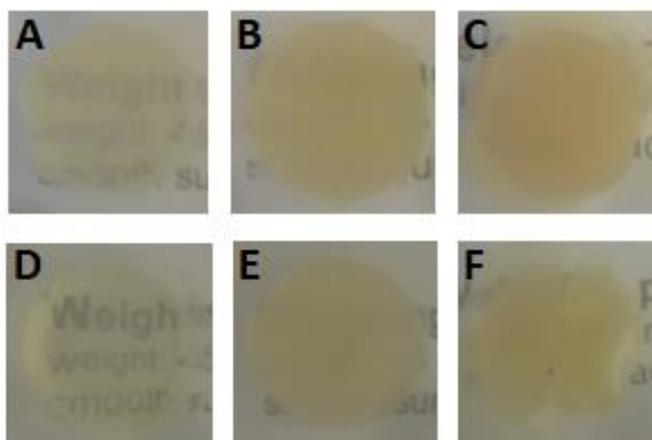


Figure 17 : Photos des polymères obtenus avec 0,1%wt d'ITX dans l'IBOA en présence de : A) 10%wt de LB-334, B) 25%wt de LB-334, C) 40%wt de LB-334, D) 10%wt de LB-337, E) 25%wt de LB-337, F) 40%wt de LB-337.

En revanche, pour les matériaux contenant le LB-333, tous les échantillons sont opaques (**Figure 18**). Avec ce macro-coamorceur, il est possible que la quantité d'amine tertiaire greffée sur la macromolécule ne soit pas suffisante pour obtenir le copolymère en grande quantité.

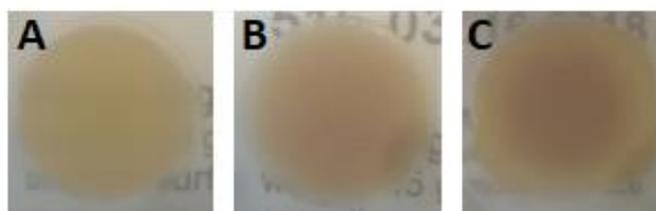


Figure 18 : Photos des polymères obtenus avec 0,1%wt d'ITX dans l'IBOA en présence de : A) 10%wt de LB-333, B) 25%wt de LB-333, C) 40%wt de LB-333.

3.3. Influence des macro-coamorceurs

En comparant les cinétiques de polymérisations obtenues en présence des macro-coamorceurs à celle de formulation contenant le Flexibloc D1, il est possible de déterminer si la meilleure réactivité des systèmes avec les macro-coamorceurs est liée à la présence des fonctions amines tertiaires ou à l'augmentation de la viscosité. Ainsi, les cinétiques de photopolymérisation ont été comparées pour des résines à base d'IBOA, avec une fraction de Flexibloc D1, ou de macro-coamorceur (LB-345) variant entre 10%wt et 40%wt, en présence de 0,1%wt d'ITX. Toutes les comparaisons ont été faites pour des échantillons de 2 mm d'épaisseur.

En s'intéressant aux cinétiques de polymérisations des systèmes avec le Flexibloc D1 ou avec le LB-345, il apparaît que les formulations contenant ce dernier, ont de meilleures réactivités que les résines avec le Flexibloc D1 (**Figure 19**). Il est donc clair que les amines tertiaires, fonctionnalisant les composés synthétisés, ont un rôle de co-amorceur. De plus, au vu de l'excellente réactivité des résines à base de macro-coamorceur, l'influence des fonctions amines est nettement supérieure à celle de la viscosité. Le mécanisme de polymérisation proposé dans le **Schéma 5** semble confirmé. Ainsi, il est possible que le copolymère poly(IBOA)-poly-(macro-coamorceur) soit obtenu. Pour vérifier cette hypothèse, plusieurs analyses des matériaux polymères ont été réalisées. Les résultats de ces caractérisations seront discutés dans le chapitre suivant.

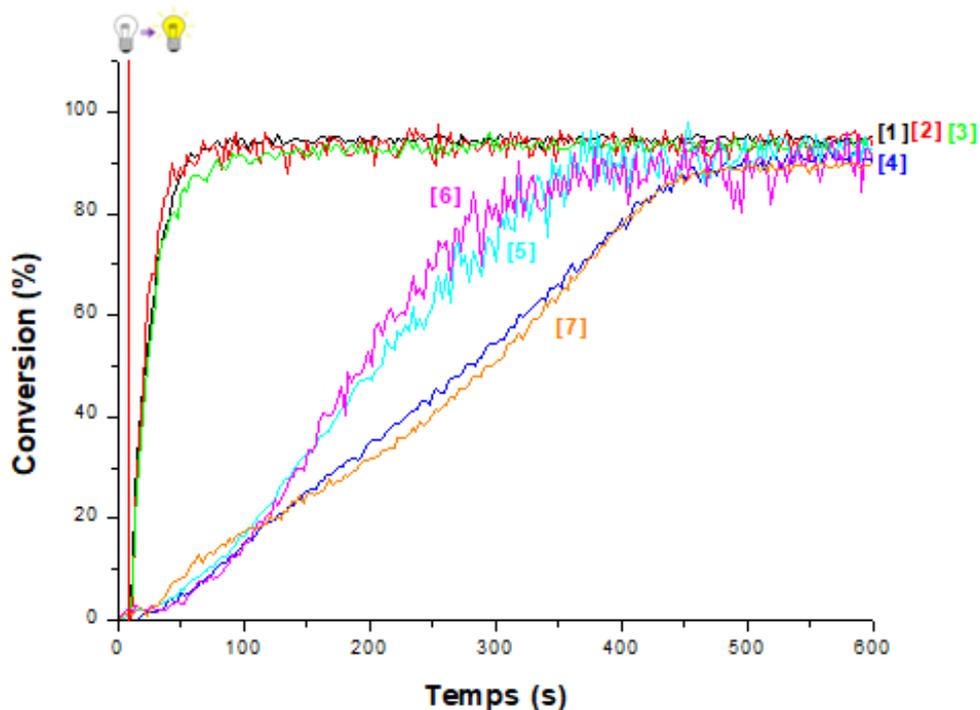


Figure 19 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variables de macro-amorceur : [1] 10%wt de LB-345, [2] 25%wt de LB-345, [3] 40%wt de LB-345, [4] 10%wt de Flexibloc D1, [5] 25%wt de Flexibloc D1, [6] 40%wt de Flexibloc D1, [7] IBAO seul ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

Pour les macro-coamorceurs LB-334 et LB-337, la réactivité des résines est comparable à celle obtenue avec le LB-345. Les cinétiques de polymérisation pour les systèmes contenant les composés LB-334 et LB-337 sont supérieures aux cinétiques de polymérisation de résines à base de Flexibloc (**annexe Figure S15 et S16**). Ainsi, les amines tertiaires greffées sur les macromolécules semblent bien fonctionner comme des co-amorceurs.

Les cinétiques de polymérisation des résines avec le composé LB-333 ont aussi été comparées à celles des systèmes à base de Flexibloc D1 (**Figure 20**). Pour ce macro-coamorceur, seul le système en contenant 10% wt a une cinétique de polymérisation plus élevée que les résines avec du Flexibloc D1, montrant le rôle de co-amorceur de LB-333. Toutefois, à partir de 25%wt de macro-coamorceur, les formulations avec LB-333 ont une réactivité plus faible que des résines contenant le Flexibloc D1. Cette perte d'efficacité des systèmes contenant le LB-333 est expliquée par l'effet de filtre interne, comme cela avait été montré dans la partie précédente (**sous-partie 3.1 ; Figure 14**).

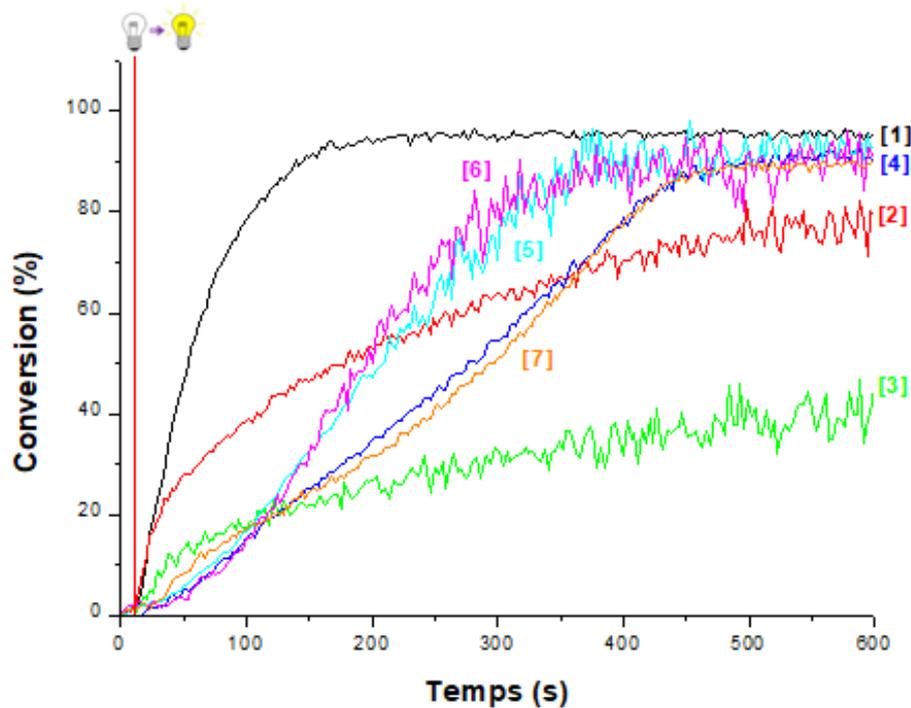


Figure 20 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 0,1%wt d'ITX, dans l'IBOA, avec des fractions variables de macro-amorceur : [1] 10%wt de LB-333, [2] 25%wt de LB-333, [3] 40%wt de LB-333, [4] 10%wt de Flexibloc D1, [5] 25%wt de Flexibloc D1, [6] 40%wt de Flexibloc D1, [7] IBAO seul ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

3.4. Comparaison avec un système contenant du BAPO

Il est intéressant de comparer la cinétique de polymérisation d'une résine contenant 10%wt de macro-coamorceur (LB-345) en présence de 0,1%wt ITX et de 89,9%wt d'IBOA à celle d'un système avec 10%wt de Flexibloc D1, de 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO comme photoamorceur. En effet, les résines avec le BAPO ont déjà montré leur efficacité en impression 3D. En comparant les cinétiques des deux systèmes mentionnés, il est possible d'avoir une idée du temps d'irradiation par couche, nécessaire pour permettre une impression 3D efficace pour les résines avec les nouveaux macro-coamorceurs et l'ITX.

En comparant ces deux résines, la cinétique de photopolymérisation est meilleure en présence de BAPO (**Figure 21**). Mais, les taux de conversion maximums atteints sont identiques. Cela est expliqué par le fonctionnement des deux photoamorceurs comme discuté dans la **Partie III ; Chapitre 1**. Cependant, la réactivité du système à base d'ITX reste élevée et est relativement proche de celle du système avec le BAPO. Par conséquent, la résine avec le macro-coamorceur peut être utilisée en impression 3D. Néanmoins, les temps d'irradiation par

couche, pour cette résine, devront possiblement être plus élevés que ceux d'un système contenant du BAPO.

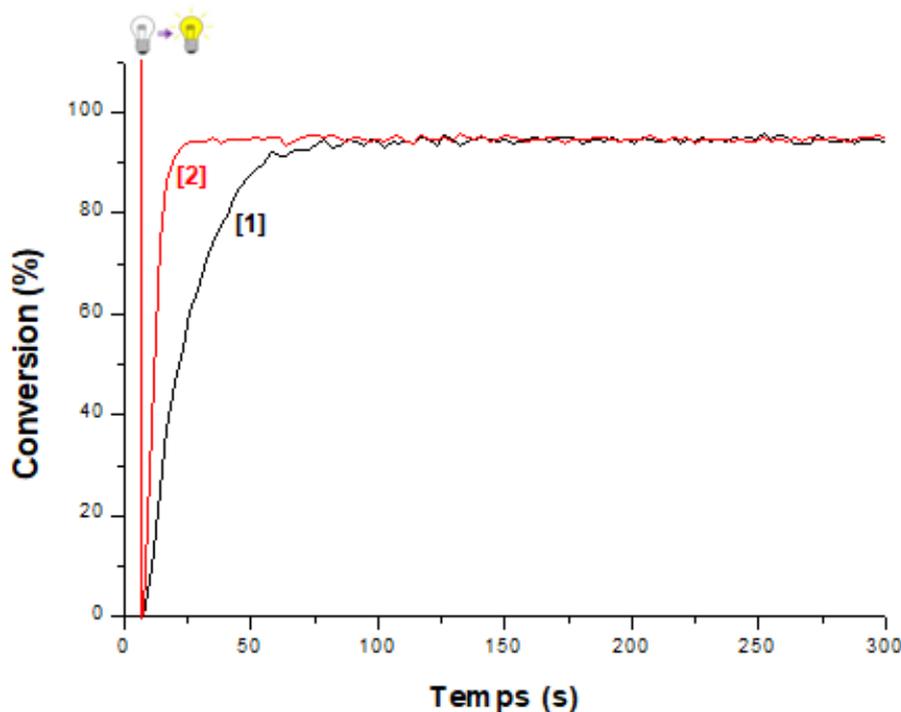


Figure 21 : Suivis RT-FTIR de la photopolymérisation sous air, de résines contenant 89,9%wt d'IBOA, avec : [1] 10%wt de LB-345 et 0,1%wt d'ITX, [2] 10%wt de Flexibloc D1 et 0,1%wt de BAPO ; début de l'irradiation à $t = 8$ secondes.

4. Conclusion

Dans cette partie, plusieurs modifications du Flexibloc D1 avec des amines tertiaires (DEAEA et DMAEMA) ont été étudiées. Cependant, aucune des méthodes de synthèse n'a permis le greffage efficace des amines (DEAEA et DMAEMA) sur le Flexibloc. Les composés obtenus avaient quand même été introduits dans des résines photopolymérisables, et avaient permis d'obtenir des réactivités supérieures à celles de systèmes contenant du Flexibloc D1 en présence de l'ITX comme photoamorceur. De ce fait, il semblait probable que les amines (DMAEMA et DEAEA) contenues dans les formulations aient un rôle de co-amorceur. Par conséquent, des synthèses de macro-coamorceurs avec les monomères DEAEA et ABu ont été proposées.

La synthèse de nouveaux composés en partant des monomères initiaux (DEAEA et acrylate de butyle) a permis d'obtenir des macro-coamorceurs fonctionnalisés avec des amines tertiaires. Les macromolécules synthétisées possédaient des chaînes relativement courtes (M_n

compris entre 2 100 g.mol⁻¹ et 9 200 g.mol⁻¹), mais la dispérsité restait relativement faible (\mathcal{D} comprise entre 1,8 et 2,1). Par la méthode de synthèse étudiée, il a été possible de faire varier la fraction d'amine tertiaire insérée dans les macro-coamorceurs. De plus, par l'augmentation de la quantité de DEAEA dans les macro-coamorceurs, la Tg de ces derniers a pu être diminuée.

Par la suite, les différents composés synthétisés ont été introduits dans des résines photopolymérisables. En présence des macro-coamorceurs, de l'ITX et de l'IBOA, les cinétiques de réactions des formulations étaient nettement plus élevées que pour des systèmes contenant uniquement l'IBOA et l'ITX avec ou sans Flexibloc. De plus, l'excellente réactivité de ces systèmes à base de macro-coamorceur n'est pas seulement causée par l'augmentation de la viscosité engendrée par l'ajout de ce dernier. En effet, en comparant les cinétiques de réactions des résines avec les composés synthétisés à celles de systèmes avec le Flexibloc D1, la réactivité est beaucoup plus élevée en présence des macro-coamorceurs et donc du DEAEA. Par conséquent, l'amine tertiaire contenue dans les macro-coamorceurs a un rôle de co-amorceur. De plus, les échantillons polymérisés avec 10%wt de macro-coamorceur sont généralement transparents, indiquant la possible nanostructuration de ces derniers et renforçant l'hypothèse de la formation du copolymère. Néanmoins, il est à noter que ces nouveaux macro-coamorceurs ont parfois un effet de filtre interne, entraînant une diminution de la cinétique pour les concentrations élevées de ces composés. Finalement, la cinétique de réaction, pour des formulations contenant les macro-coamorceurs, est relativement proche de celle d'un système avec le BAPO comme photoamorceur, montrant l'efficacité élevée de ces systèmes. De ce fait, il semble possible d'utiliser les résines à base de macro-coamorceurs en impression 3D.

Dans la dernière partie de cette thèse, les macro-coamorceurs seront utilisés en impression 3D, afin de déterminer s'il est possible d'obtenir des objets bien définis avec ces nouveaux composés. Par la suite, les polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR seront analysés en AFM, en chromatographie LAC ou SEC, pour caractériser la micro/nanostructuration des polymères et vérifier si le copolymère a bien été obtenu. Finalement, des analyses mécaniques seront réalisées pour étudier l'influence des macro-coamorceurs sur les propriétés mécaniques des matériaux polymères.

5. Références

- (1) Ley, C.; Carré, C.; Ibrahim, A.; Allonas, X. Application of High Performance Photoinitiating Systems for Holographic Grating Recording. In *Holographic Materials and Optical Systems*; Naydenova, I., Nazarova, D., Babeva, T., Eds.; InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/66073>.
- (2) Dietliker, K.; Jung, T.; Benkhoff, J.; Kura, H.; Matsumoto, A.; Oka, H.; Hristova, D.; Gescheidt, G.; Rist, G. New Developments in Photoinitiators. *Macromol. Symp.* **2004**, *217* (1), 77–98. <https://doi.org/10.1002/masy.200451307>.
- (3) Zhou, J.; Allonas, X.; Ibrahim, A.; Liu, X. Progress in the Development of Polymeric and Multifunctional Photoinitiators. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *99*, 101165. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101165>.
- (4) Bian, K.; Cunningham, M. F. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)Ethyl Acrylate and Its Sequential Block Copolymerization with Styrene and N-Butyl Acrylate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44* (1), 414–426. <https://doi.org/10.1002/pola.21147>.
- (5) Rabyk, M.; Destephen, A.; Lapp, A.; King, S.; Noirez, L.; Billon, L.; Hruby, M.; Borisov, O.; Stepanek, P.; Deniau, E. Interplay of Thermosensitivity and PH Sensitivity of Amphiphilic Block–Gradient Copolymers of Dimethylaminoethyl Acrylate and Styrene. *Macromolecules* **2018**, *51* (14), 5219–5233. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00621>.
- (6) Cazotti, J. C.; Fritz, A. T.; Garcia-Valdez, O.; Smeets, N. M. B.; Dubé, M. A.; Cunningham, M. F. Graft Modification of Starch Nanoparticles with PH-responsive Polymers via Nitroxide-mediated Polymerization. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (16), 2211–2220. <https://doi.org/10.1002/pol.20200337>.
- (7) Darabi, A.; Shirin-Abadi, A. R.; Pinaud, J.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. Nitroxide-Mediated Surfactant-Free Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene Using Poly(2-(Diethyl)Aminoethyl Methacrylate-Co-Styrene) as a Stimuli-Responsive Macroalkoxyamine. *Polym Chem* **2014**, *5* (21), 6163–6170. <https://doi.org/10.1039/C4PY00684D>.

- (8) Nicolas, J.; Mueller, L.; Dire, C.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B. Comprehensive Modeling Study of Nitroxide-Mediated Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate with a Small Amount of Styrene. *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4470–4478. <https://doi.org/10.1021/ma900515v>.
- (9) Lessard, B.; Marić, M. “Smart” Poly(2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate-Ran-9-(4-Vinylbenzyl)-9H-Carbazole) Copolymers Synthesized by Nitroxide Mediated Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (24), 5270–5283. <https://doi.org/10.1002/pola.25004>.
- (10) Groves, P. Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) as Applied to Polymers. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (44), 6700–6708. <https://doi.org/10.1039/C7PY01577A>.
- (11) Bakkour, Y.; Darcos, V.; Li, S.; Coudane, J. Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) as a Powerful Tool for Amphiphilic Block Copolymer Characterization and for Critical Micelle Concentration (CMC) Determination. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (8), 2006. <https://doi.org/10.1039/c2py20054f>.
- (12) Ballard, N.; Asua, J. M. Radical Polymerization of Acrylic Monomers: An Overview. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *79*, 40–60. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.11.002>.
- (13) Cherifi, N.; Issoulie, A.; Khoukh, A.; Benaboura, A.; Save, M.; Derail, C.; Billon, L. Synthetic Methodology Effect on the Microstructure and Thermal Properties of Poly(n-Butyl Acrylate-Co-Methyl Methacrylate) Synthesized by Nitroxide Mediated Polymerization. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (8), 1769. <https://doi.org/10.1039/c1py00066g>.
- (14) Zhang, C.; Maric, M. Synthesis of Stimuli-Responsive, Water-Soluble Poly[2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate/Styrene] Statistical Copolymers by Nitroxide Mediated Polymerization. *Polymers* **2011**, *3* (3), 1398–1422. <https://doi.org/10.3390/polym3031398>.
- (15) Hayashi, M.; Matsushima, S.; Noro, A.; Matsushita, Y. Mechanical Property Enhancement of ABA Block Copolymer-Based Elastomers by Incorporating Transient Cross-Links into Soft Middle Block. *Macromolecules* **2015**, *48* (2), 421–431. <https://doi.org/10.1021/ma502239w>.
- (16) McKenna, G. B. Glass Formation and Glassy Behavior. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Elsevier, 1989; pp 311–362. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00047-1>.

(17) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 557–589. <https://doi.org/10.1021/cr3005197>.

(18) Lee, K.; Shang, Y.; Bobrin, V. A.; Kuchel, R.; Kundu, D.; Corrigan, N.; Boyer, C. 3D Printing Nanostructured Solid Polymer Electrolytes with High Modulus and Conductivity. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (42), 2204816. <https://doi.org/10.1002/adma.202204816>.

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

*Chapitre 2 : Impression 3D et
influence des macro-
coamorceurs sur les propriétés
mécaniques*

Sommaire

Chapitre 2 : Impression 3D et influence du macro-coamorcesur sur les propriétés mécaniques	265
1. Impression 3D avec les macro-coamorcesurs	266
2. Analyses SEC	269
3. Analyses LAC	271
4. Caractérisations des polymères par RMN DOSY	274
5. Influence des macro-coamorcesurs sur la microstructure des polymères obtenus	277
5.1. Analyses SAXS (Small-Angle X-ray Scattering).....	277
5.2. Analyses AFM.....	278
6. Influence des macro-coamorcesurs sur les propriétés finales	283
6.1. Influence des macro-coamorcesurs sur la Tg.....	284
6.2. Influence des macro-coamorcesurs sur les propriétés mécaniques.....	288
7. Conclusion.....	292
8. Références	295

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

La partie précédente de cette thèse (**Partie III**) a été dédiée au développement d'un système photopolymérisable permettant le procédé PIMPS basé sur l'utilisation d'un macro-amorceur commercial, le Flexibloc. Dans le cadre de ce projet ANR PRCE, l'utilisation de ce polymère réactif produit par Arkéma avait été privilégiée. L'idée de cette approche était de dissoudre un agent structurant réactif dans une résine photosensible et ainsi d'obtenir des polymères nanostructurés suite à la formation d'un copolymère sous irradiation¹. De plus, par ce procédé, il est possible de contrôler la nanostructuration en jouant sur plusieurs paramètres, tels que la cinétique de photopolymérisation ou la longueur des chaînes du macro-amorceur de départ^{2,3}. L'approche PIMPS est donc particulièrement intéressante en impression 3D où le contrôle et l'accès à la nanostructure restent difficiles⁴. Plusieurs systèmes photopolymérisables contenant le macro-amorceur Flexibloc avaient été développés afin de permettre le procédé PIMPS par amorçage photochimique de la polymérisation. Diverses méthodes d'amorçage avaient aussi été étudiées pour ces résines. Cependant, il n'avait pas été possible d'obtenir des polymères nanostructurés en présence de Flexibloc et cela quelle que soit la méthode d'amorçage proposée. Ainsi, il a semblé judicieux de synthétiser des nouveaux macro-coamorceurs afin de remplacer le Flexibloc et de permettre l'approche PIMPS en photopolymérisation.

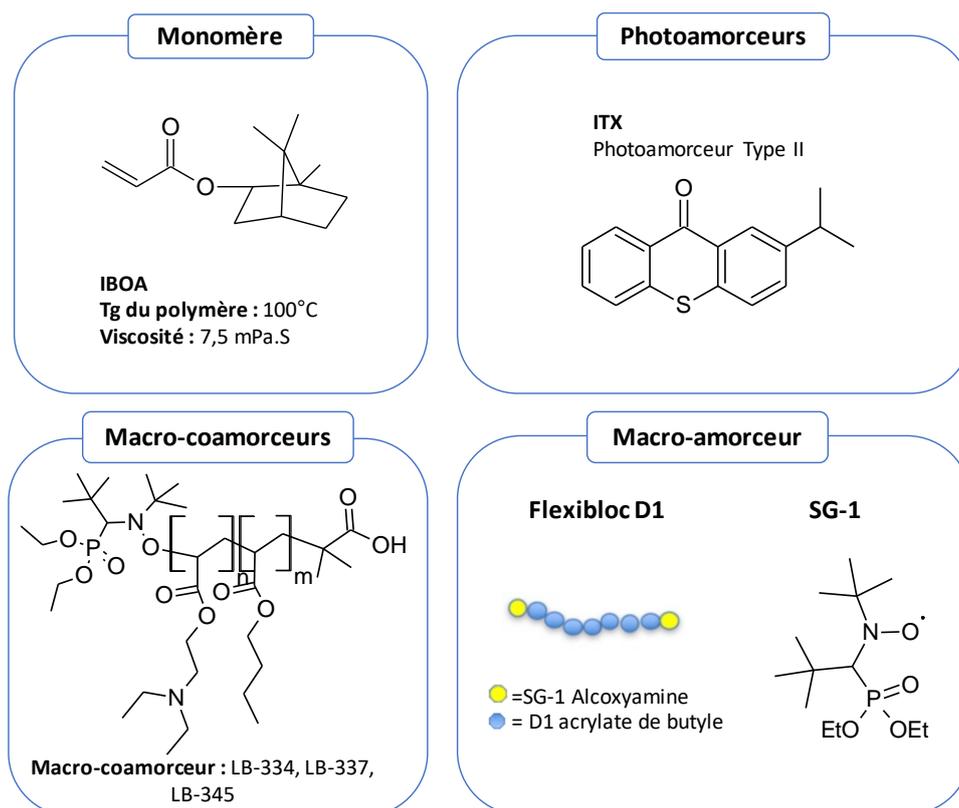
Dans le chapitre précédent, des nouveaux macro-coamorceurs fonctionnalisés avec une amine (DEAEA) ont été synthétisés et introduits dans des résines photopolymérisables. Ces formulations contenaient le monomère IBOA, ainsi que le photoamorceur ITX. L'ajout des macro-coamorceurs dans les résines a permis d'obtenir des cinétiques de photopolymérisation plus élevées que pour des systèmes avec le Flexibloc D1, l'IBOA et l'ITX. Donc, la réactivité des formulations macro-coamorceur/IBOA/ITX était très favorable. De ce fait, il semble possible d'utiliser les systèmes avec les macro-coamorceurs dans le procédé d'impression 3D.

Le but de ce dernier chapitre a donc été de vérifier, dans un premier temps, si les systèmes à base de macro-coamorceurs étaient suffisamment réactifs pour permettre une impression 3D efficace avec une imprimante de faible intensité d'irradiation (Anycubic Photon S). Ensuite, le second point majeur de ce chapitre a été de déterminer si le copolymère

polyIBOA-macro-coamorceur était formé. En d'autres termes, de vérifier si les macro-coamorceurs fonctionnaient bien comme des co-amorceurs et permettaient le procédé PIMPS en photopolymérisation. Ainsi, des analyses LAC, SEC et RMN DOSY ont été réalisées sur plusieurs échantillons polymérisés. Par la suite, afin d'étudier l'influence des macro-coamorceurs sur la microstructuration et de déterminer si les polymères étaient nanostructurés, des analyses SAXS et AFM ont été effectuées. Enfin, les propriétés finales des matériaux contenant les macro-coamorceurs ont été caractérisées en DSC et par des tests de traction.

1. Impression 3D avec les macro-coamorceurs

L'objectif des premiers essais d'impression 3D a été de déterminer si les macro-coamorceurs synthétisés (LB-334, LB-337 et LB-345) pouvaient être utilisés en impression 3D. Pour ce faire, des formulations contenant 10%wt de macro-coamorceur, 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX ont été introduites en impression 3D. Les trois macro-coamorceurs proposés avaient permis d'obtenir des systèmes avec des réactivités favorables lors des suivis RT-FTIR dans le chapitre précédent (**Partie IV ; Chapitre 1**). L'IBOA a aussi été conservé comme monomère de référence, car parmi les différents composés étudiés (TCDA, CTFA), l'IBOA est celui qui donne les polymères avec les Tg les plus élevées et donc potentiellement avec les meilleures propriétés mécaniques⁵. Des résines contenant de l'IBOA, avec ou sans Flexibloc en présence du photoamorceur ITX, ont aussi été utilisées en impression 3D afin de servir de références et pour discuter de l'efficacité des systèmes contenant les macro-coamorceurs. Les formules chimiques des composés introduits dans les formulations sont données dans le **Schéma 1**. Les essais d'impression 3D ont été réalisés avec une imprimante 3D de type écran LCD, qui est la même que dans la **Partie III ; Chapitre 2**. La longueur d'onde d'irradiation des LED était de 405nm pour une puissance de 0,8 mW/cm². Pour qu'il soit possible d'évaluer les propriétés mécaniques des échantillons imprimés, le modèle utilisé était une éprouvette de traction de type ISO-527-2-5A. Comme précédemment, une fois l'impression terminée, le polymère était lavé à l'éthanol et un post-traitement sous une LED à 405nm était appliqué afin de convertir un maximum le monomère restant.



	LB-334	LB-337	LB-345
Composition du macro-coamorcesur	16% DEAEA 84% ABu	25% DEAEA 75% ABu	8% DEAEA 92% ABu
Mn (g.mol ⁻¹)	5 700	4 800	9 200

Schéma 1 : Formules des différents composés utilisés dans cette partie. Le tableau indique la composition des macro-coamorcesurs.

Pour les résines contenant 10%wt de macro-coamorcesur (LB-334 ; LB-337 ; LB-345), 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX, les impressions 3D ont parfaitement fonctionné pour un temps d'irradiation par couche de 60s. Dans ces conditions, des objets bien définis ont été obtenus avec ces trois nouveaux macro-coamorcesurs (**Figure 1**). De ce fait, la réactivité élevée de ces résines, observée lors des suivis RT-FTIR, est suffisante pour que l'impression 3D soit efficace. En outre, l'ITX n'a pas été utilisé comme photoamorcesur en impression 3D par LCD Screen à notre connaissance. Ainsi, les résines contenant les macro-coamorcesurs sont particulièrement intéressantes. Il est à remarquer que les polymères imprimés sont transparents, pouvant suggérer une possible nanostructuration. Il sera donc intéressant de caractériser ces matériaux en AFM par la suite (**voir sous-partie 5.2 de ce Chapitre**).

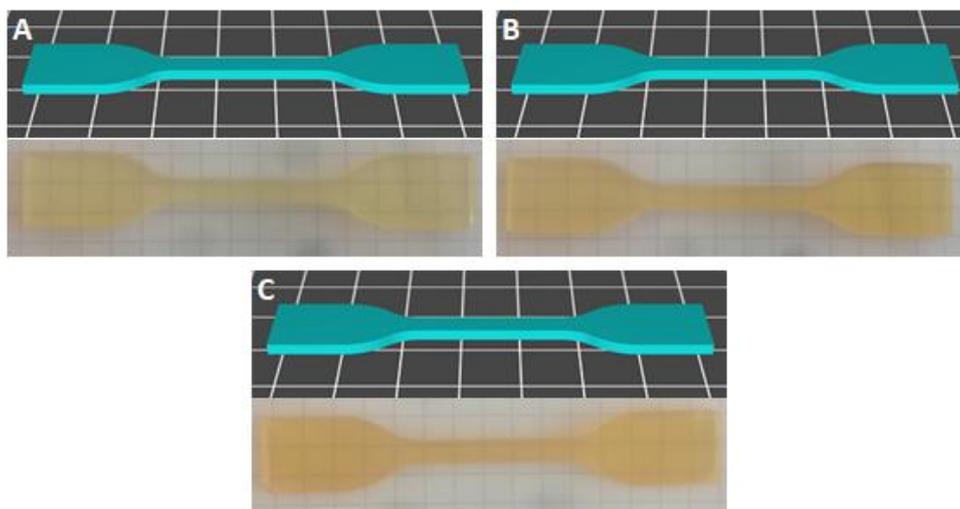


Figure 1 : Photos des objets imprimés en 3D pour des résines contenant 1%wt d’ITX dans 89%wt d’IBOA avec, [A] 10%wt de LB-345, [B] 10%wt de LB-334, [C] 10%wt de LB-337.

Comme comparaison directe, lors d’essais d’impression 3D avec les formulations contenant l’IBOA, l’ITX, en présence ou non de Flexibloc D1, il n’a pas été possible d’obtenir des objets en conservant des temps d’irradiation par couche similaires (70s) à ceux utilisés en présence des macro-coamorcesurs (60s) (**Tableau 1**). Comme cela avait été observé lors des suivis RT-FTIR (**Partie III ; Chapitre 1**), ces systèmes (IBOA/ITX/Flexibloc) ont une réactivité faible rendant leur introduction en impression 3D impossible.

Au vu de ces résultats et des comparaisons, les macro-coamorcesurs synthétisés sont particulièrement efficaces. En effet, seuls les systèmes contenant ces composés ont permis d’obtenir des objets imprimés en 3D parfaitement définis, tandis que pour une même formulation, mais sans macro-coamorcesur ou en remplaçant celui-ci par le Flexibloc, l’impression 3D n’a pas été possible. Les nouveaux co-amorcesurs proposés ont donc un rôle essentiel en photopolymérisation et en impression 3D.

Tableau 1 : Temps d’irradiation et résultats obtenus en impression 3D pour les différentes formulations avec l’ITX.

	1%wt d’ITX + 10% wt LB-345 + 89% wt IBOA	1%wt d’ITX + 10% wt Flexibloc D1 + 89% wt IBOA	1%wt d’ITX + 99% wt IBOA
Temps d’irradiation des premières couches (s)	90s	100s	100s
Temps d’irradiation par couche (s)	60s	70s	70s
Résultat de l’impression	✓	✗	✗
Photo		Pas d’objet obtenu	Pas d’objet obtenu

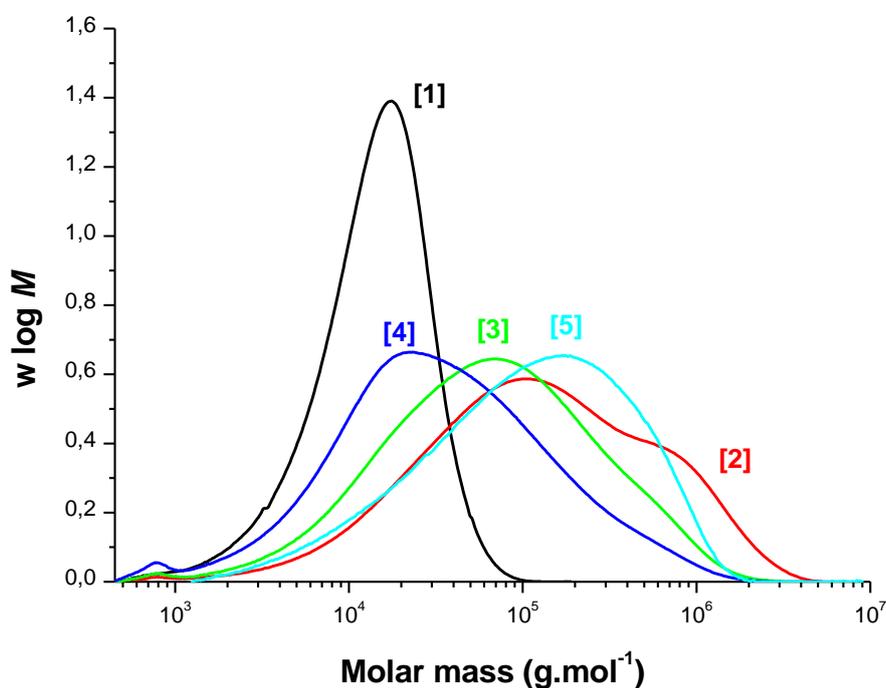
Dans la suite de cette partie, l'objectif a été de déterminer si le copolymère était formé et comment les nouveaux macro-coamorcesurs proposés influençaient les propriétés mécaniques des matériaux finaux obtenus par impression 3D.

2. Analyses SEC

La SEC est la technique de référence pour étudier les copolymères à blocs. Dans le cadre de la photopolymérisation en présence du macro-coamorcesur, les caractérisations SEC sont particulièrement intéressantes pour déterminer si le copolymère a été formé. En effet, si les masses molaires des polymères obtenus en photopolymérisation en présence des macro-coamorcesurs sont plus élevées que les masses molaires de départ de ces derniers seuls, et si aucun épaulement n'est observable sur le pic de la distribution des masses molaires, cela indique un allongement des chaînes des macro-coamorcesurs suite à la polymérisation. Cet allongement de chaînes montre que le copolymère polyIBOA-macro-coamorcesur est bien formé^{6,7}. Des analyses SEC ont donc été réalisées sur plusieurs échantillons obtenus en photopolymérisation (lors des suivis RT-FITR) à partir de résines contenant 0,1%wt d'ITX, une concentration en LB-345 comprise entre 10%wt et 40%wt dans l'IBOA. Un échantillon imprimé en 3D pour une formulation avec 1%wt d'ITX, 10%wt de LB-345, et 89%wt d'IBOA a aussi été caractérisé.

Pour tous les échantillons analysés, un déplacement clair du pic, vers des masses molaires plus élevées que celles du macro-coamorcesur, est observé. Toutefois, ce décalage devient moins marqué avec l'augmentation de la concentration en macro-coamorcesur (**Figure 2**). Néanmoins, aucun épaulement n'est observable au niveau du pic correspondant aux macro-coamorcesurs pour tous les échantillons. Par conséquent, un réamorçage clair de la photopolymérisation par les macro-coamorcesurs peut être observé, permettant ainsi la formation du copolymère polyIBO-macro-coamorcesur. Les échantillons obtenus en photopolymérisation présentent des dispersités élevées ($\mathcal{D} = 9,4$ avec 10%wt de LB-345, $\mathcal{D} = 6,9$ avec 25%wt de LB-345 et $\mathcal{D} = 7,3$ avec 40%wt de LB-345), indiquant une réaction de photopolymérisation non contrôlée. Les mêmes observations peuvent être faites pour l'échantillon imprimé en 3D (**Figure 2 : courbe 5**): réamorçage non contrôlé de la photopolymérisation par le macro-coamorcesur, mis en évidence par le décalage du pic d'éluion et par la dispersité élevée.

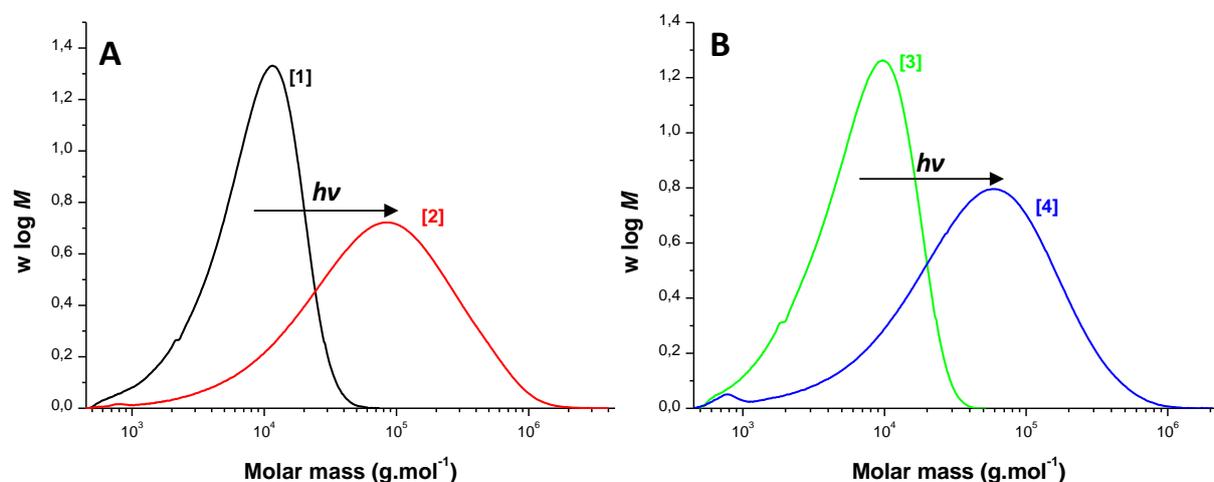
Figure 2 : Distributions massiques pour le macro-coamorcesur [1] LB-345 ; et pour des échantillons photopolymérisés obtenus à partir de résines contenant le macro-coamorcesur dans l'IBOA avec 0,1%wt d'ITX pour : [2] 10%wt de LB-345 ; [3] 25%wt de LB-345 ; [4] 40%wt de LB-345 ; [5] échantillon imprimé en 3D à partir d'une résine avec 10%wt de LB-345 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX. Les M_n , M_w , M_p , et \mathcal{D} sont aussi donnés dans le tableau.



	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
M_n g.mol ⁻¹	9,2x10 ³	33,5x10 ³	21,6x10 ³	12,4x10 ³	36,4x10 ³
M_w g.mol ⁻¹	17,0x10 ³	315,5x10 ³	150,9x10 ³	90,6x10 ³	212,8x10 ³
M_p g.mol ⁻¹	17,9x10 ³	121,3x10 ³	78,3x10 ³	26,2x10 ³	188,2x10 ³
\mathcal{D}	1,8	9,4	6,9	7,3	5,8

Des analyses SEC de matériaux polymères obtenus en photopolymérisation en présence des macro-coamorcesurs LB-334 et LB-337 ont aussi été menées. De façon générale, et comme cela avait déjà été mis en évidence en présence du macro-coamorcesur LB-345, un déplacement du pic vers les masses molaires plus élevées est à nouveau observé (**Figure 3**). Pour ces échantillons photopolymérisés, aucun épaulement n'est visible au niveau des masses molaires correspondant aux macro-coamorcesurs initiaux. Comme avec le macro-coamorcesur LB-345, la dispersité pour ces échantillons photopolymérisés est élevée ($\mathcal{D} = 5,6$ avec 10% wt de LB-334 et $\mathcal{D} = 5,1$ avec 10% wt de LB-337). Ces résultats montrent encore une fois le réamorçage non contrôlé de la photopolymérisation par les macro-coamorcesurs.

Figure 3 : Distributions massiques pour les macro-coamorceurs et des échantillons photopolymérisés : A) [1] macro-coamorceur LB-334 [2] échantillons photopolymérisés : 10%wt de LB-334, 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt d'ITX ; B) [3] macro-coamorceur LB-337 [4] échantillons photopolymérisés : 10%wt de LB-337, 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt d'ITX. Les M_n , M_w , M_p , et \bar{D} sont aussi donnés dans le tableau.



	[1]	[2]	[3]	[4]
M_n g.mol ⁻¹	$5,7 \times 10^3$	$24,8 \times 10^3$	$4,8 \times 10^3$	$16,3 \times 10^3$
M_w g.mol ⁻¹	$10,5 \times 10^3$	$138,9 \times 10^3$	$8,8 \times 10^3$	$83,4 \times 10^3$
M_p g.mol ⁻¹	$12,2 \times 10^3$	$93,5 \times 10^3$	$9,7 \times 10^3$	$63,7 \times 10^3$
\bar{D}	1,8	5,6	1,8	5,1

3. Analyses LAC

Afin de tenter de confirmer la formation du copolymère à blocs, des analyses LAC ont aussi été effectuées. Comme discuté dans la partie précédente (**Partie III ; Chapitre 2**), ces analyses sont particulièrement efficaces pour déterminer si un copolymère (ici polyIBOA-macro-coamorceur) est formé sous irradiation⁸. De ce fait, les échantillons contenant les macro-coamorceurs en présence de polyIBOA et d'ITX, ont été caractérisés en LAC après photopolymérisation.

Dans un premier temps, les macro-coamorceurs seuls ont été analysés par LAC, pour déterminer leurs temps d'éluions respectifs. En effet, comme cela a été décrit dans la partie (**Partie III ; Chapitre 2**) précédente, il est nécessaire de connaître les temps d'éluion de

chacun des composés constituant un échantillon pour savoir si le copolymère est formé. Lors de ces caractérisations, un pic de très faible intensité à un temps d'éluion de 13 min est apparu sur les chromatogrammes des composés LB-334 et LB-345 (**Figure 4**). La présence de cet unique pic semble confirmer que ces macro-coamorcesurs sont bien constitués d'une seule espèce chimique qui est différente de l'homo polyacrylate de butyle (PBA), ce dernier ayant un temps d'éluion de 19 min (**Annexes ; Figure S1**). Pour le macro-coamorcesur LB-337, un unique pic de faible intensité est visible à un temps d'éluion de 19 min correspondant au PBA homopolymérisé. Ainsi, seul du polyacrylate butyle serait obtenu pour cet échantillon. Toutefois, l'analyse DOSY de ce composé avait montré que le macro-coamorcesur souhaité était bien formé (**voir Partie IV ; Chapitre 1**). De plus, il est à noter que, pour les trois macro-coamorcesurs, l'intensité des pics est très faible. Il est donc envisageable qu'il n'y ait qu'une très faible adsorption des composés synthétisés sur la colonne, à cause de la polarité élevée de l'amine (DEAEA). Par conséquent, les données obtenues lors des analyses LAC ne donnent que des indications partielles et doivent être confrontées à d'autres techniques de caractérisations.

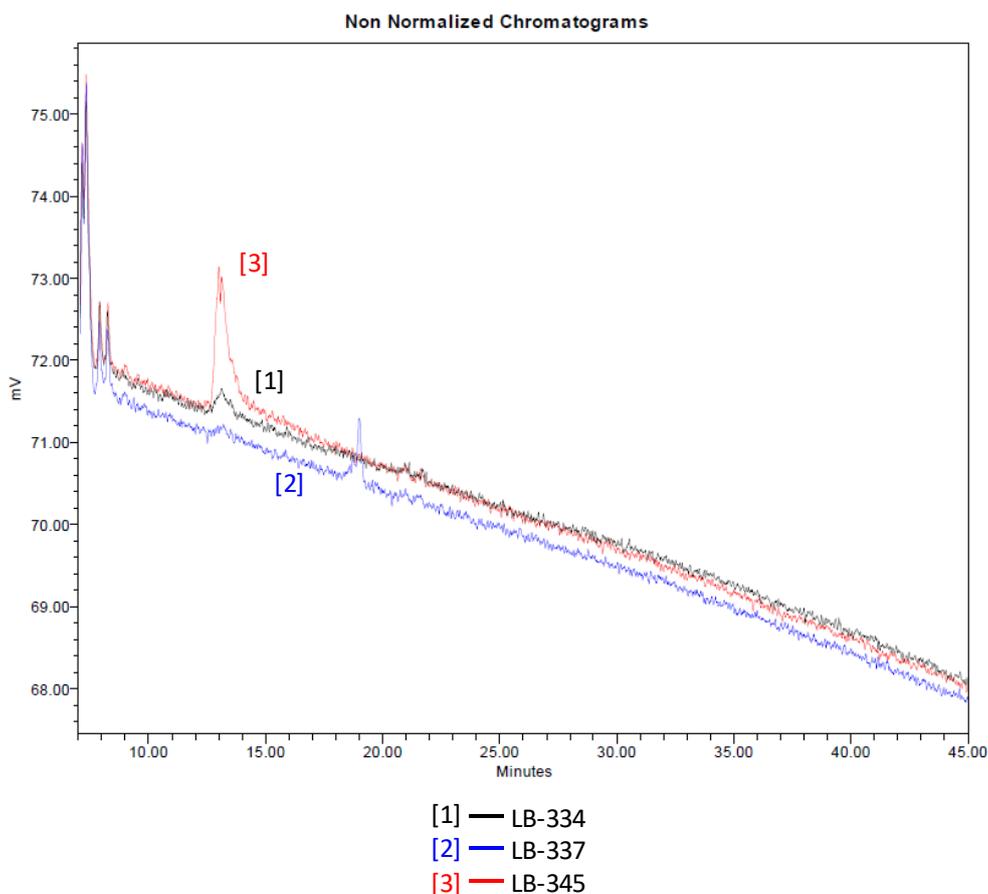


Figure 4 : Analyses en LAC des macro-coamorcesurs synthétisés.

Les polymères formés lors des suivis RT-FTIR, étant constitués de macro-coamorcesurs et de polyIBOA, un échantillon d'homo polyIBOA, obtenu en photopolymérisation, a aussi été analysé pour déterminer le temps d'élution de ce dernier (**Figure 5**). Pour le polyIBOA, un pic à un temps d'élution de 13 min, identique à celui des macro-coamorcesurs, est observé. Par conséquent, le polyIBOA et les macro-coamorcesurs ont une polarité comparable. De ce fait, si le copolymère à partir de ces deux composés était formé, il n'y aurait probablement pas de changement de polarité et donc de temps d'élution. Ainsi, il semble difficile d'utiliser les analyses LAC pour déterminer si le copolymère a été formé à partir des composés étudiés.

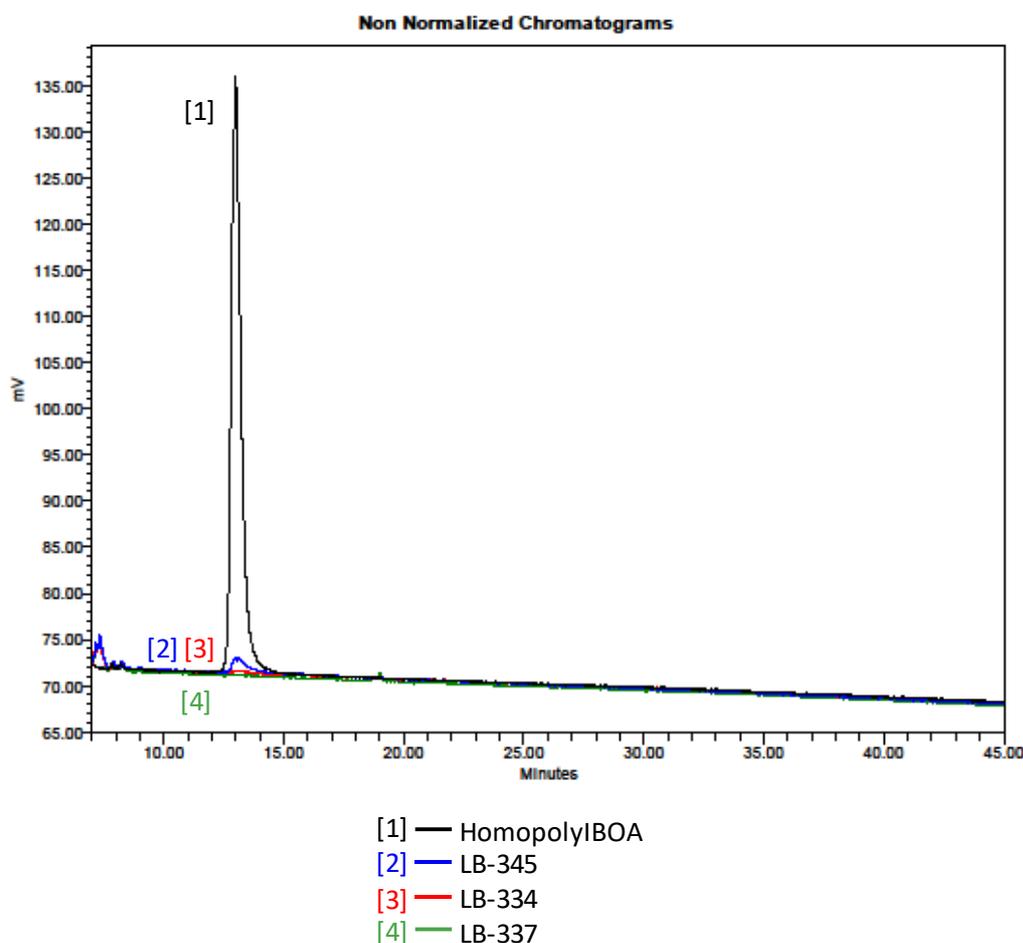


Figure 5 : Analyses LAC des macro-coamorcesurs synthétisés et d'un polyIBOA photopolymérisé.

Pour vérifier cette hypothèse, des analyses LAC ont tout de même été réalisées pour des échantillons obtenus en impression 3D et en photopolymérisation dans un moule (lors des suivis RT-FTIR) à partir de résine contenant une fraction variable du composé LB-345, dans l'IBOA, en présence d'ITX. Pour tous les échantillons analysés, un pic majoritaire à un temps d'élution de 13 min est visible sur l'élugramme (**Figure 6**). Pour les échantillons obtenus lors des suivis RT-FTIR, un pic à 19 min correspondant à du PBA est aussi présent. Comme indiqué

précédemment, le pic à 13 min peut être attribué au macro-coamorcesur, au polyIBOA ou au copolymère formé par ces deux composés. Par conséquent, l'analyse LAC n'est pas pertinente pour déterminer si le copolymère a bien été obtenu avec les nouveaux macro-coamorcesurs synthétisés.

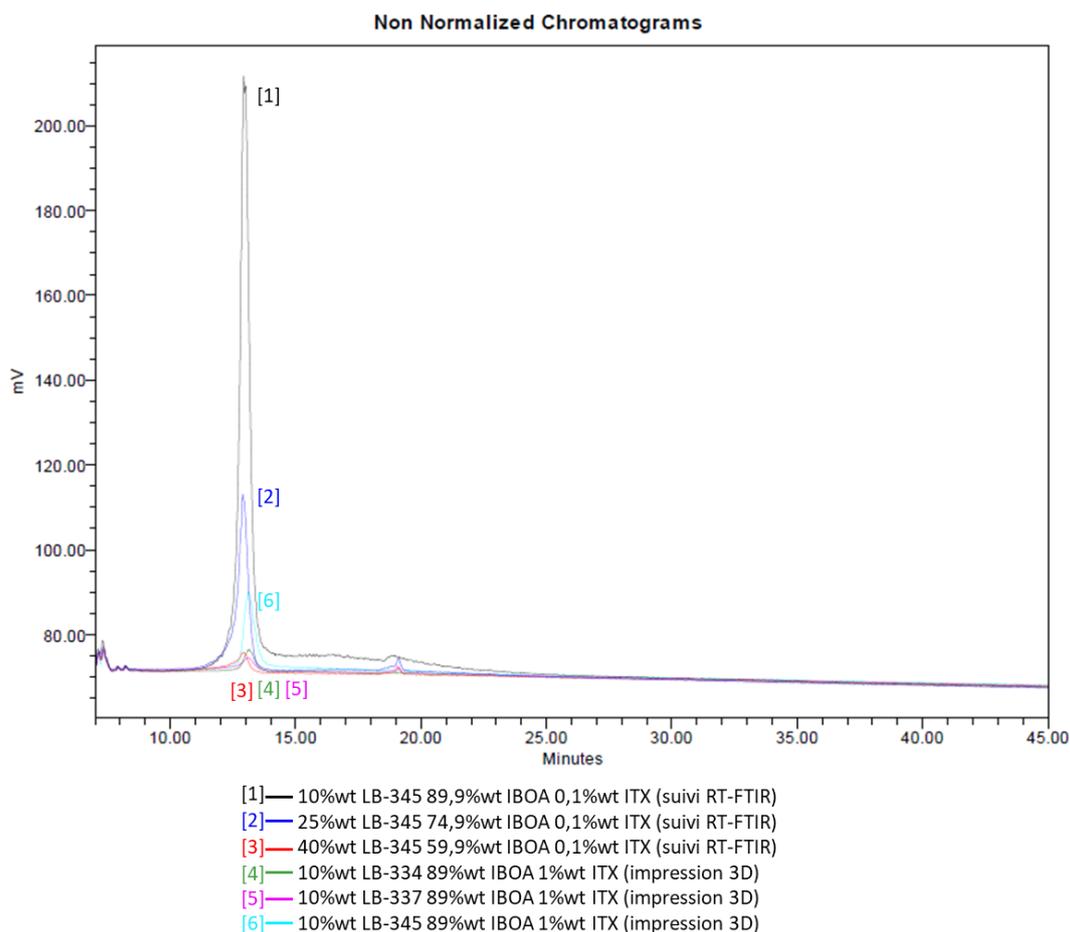


Figure 6 : Analyses LAC de polymères obtenus après photopolymérisation de résines contenant les macro-coamorcesurs, l'IBOA et l'ITX.

Pour conclure, d'autres analyses sont nécessaires pour caractériser le copolymère obtenu. Par la suite, des analyses RMN DOSY de certains polymères sont donc présentées.

4. Caractérisations des polymères par RMN DOSY

Les analyses RMN DOSY ont permis de montrer, dans le chapitre précédent, que les macro-coamorcesurs, qui sont essentiellement des copolymères poly(butyle acrylate-co-DEAEA), avaient bien été synthétisés. Ainsi, cette méthode de caractérisation semble adaptée pour détecter la formation du copolymère.

Ces caractérisations par RMN DOSY ont pu être effectuées sur les polymères obtenus en moule lors des suivis RT-FTIR, ces derniers étant parfaitement solubles dans le solvant utilisé (chloroforme deutéré) pour ces analyses. Des échantillons obtenus à partir de résines contenant 0,1%wt d'ITX, une concentration de macro-coamorceur LB-345 variant de 10%wt à 25%wt dans l'IBOA, ont donc été caractérisés. Il est à noter que des analyses RMN ^1H du LB-345 et du polyIBOA photopolymérisé ont aussi été effectuées (**Annexes ; Figures S2 et S3**).

Lors de l'analyse du polymère contenant 10%wt de LB-345, deux lignes de diffusion sont apparues sur le spectre RMN DOSY. Une ligne de diffusion de faible intensité à $\log D = -10,65 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ correspondant uniquement aux protons du macro-coamorceur. Ainsi qu'une seconde ligne de diffusion, nettement plus intense à $\log D = -10,85 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ corrélée exclusivement aux pics du proton correspondant au polyIBOA photopolymérisé (**Figure 7**). Le fait qu'il n'y ait pas de protons du macro-coamorceur et plus particulièrement de pics caractéristiques de l'amine (pic à 4,02 ppm) corrélés à la ligne de diffusion du polyIBOA peut indiquer que le copolymère n'est pas contenu dans l'échantillon. Toutefois, les analyses SEC ont montré que le copolymère était bien formé, mais aussi que les chaînes polymères obtenues après photopolymérisation étaient particulièrement longues ($M_p > 33\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Par conséquent, il est possible que les protons caractéristiques de l'amine, qui seraient portés par le copolymère, ne puissent être observés à cause de leur quantité trop faible dans les chaînes polymères. Il serait donc intéressant de réaliser ces analyses RMN DOSY pour des quantités plus élevées de macro-coamorceurs dans les échantillons photopolymérisés.

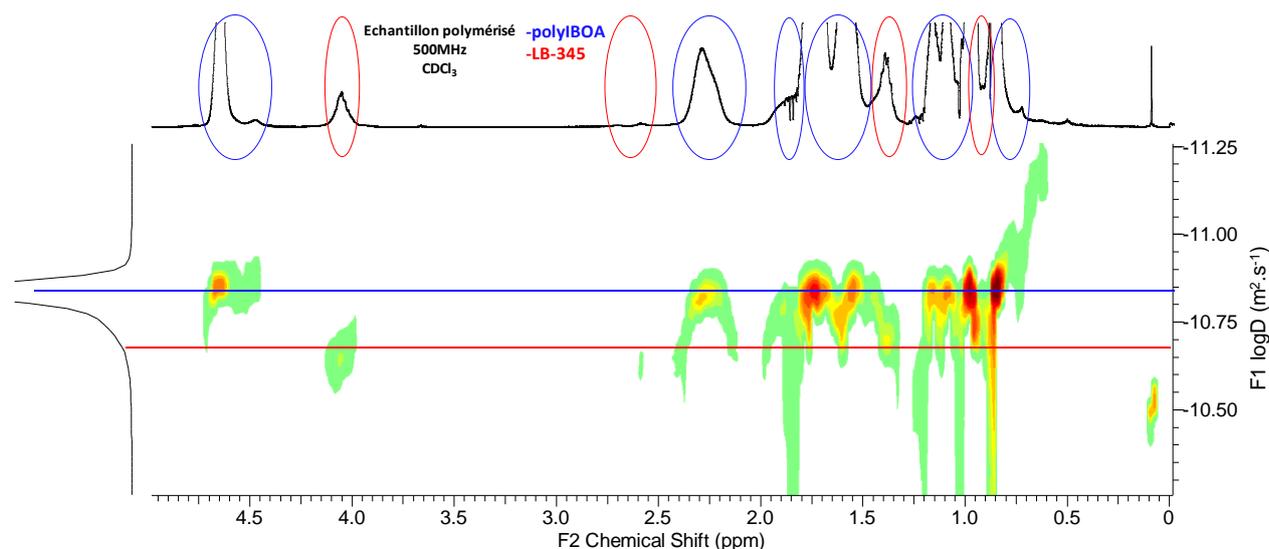


Figure 7 : Spectre RMN DOSY d'un échantillon photopolymérisé à partir d'une résine contenant : 10%wt de LB-345, 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt d'ITX.

Pour l'échantillon contenant 25%wt de LB-345, deux lignes de diffusion majoritaires sont présentes sur le spectre. La première ligne de diffusion à $\log D = -10,87 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ correspond uniquement aux protons du polyIBOA, tandis que la seconde ligne de diffusion à $\log D = -10,50 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ semble corrélée aux protons du macro-coamorcesur (**Figure 8**). Le copolymère ne semble donc pas être formé. Toutefois, une troisième population à un $\log D = -10,75 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à un épaulement sur le pic à $-10,87$ est observable sur le spectre. Cette ligne de diffusion correspond à plusieurs protons du polyIBOA et du macro-coamorcesur, pouvant confirmer la formation du copolymère et les résultats des analyses SEC. Cependant, les protons caractéristiques de l'amine (pics à : 4,02 ppm, 2,67 ppm et 2,56 ppm) ne sont pas corrélés à cette ligne de diffusion. Comme précédemment, les chaînes polymères formées après photopolymérisation sont relativement longues ($M_p > 21\ 000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Il est donc possible que les protons caractéristiques de l'amine ne puissent être observés sur la ligne de diffusion à $-10,75 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à cause de leurs concentrations trop faibles dans les chaînes du copolymère. Dans les conditions étudiées, la RMN DOSY ne semble pas assez sensible pour caractériser le copolymère polyIBOA-macro-coamorcesur.

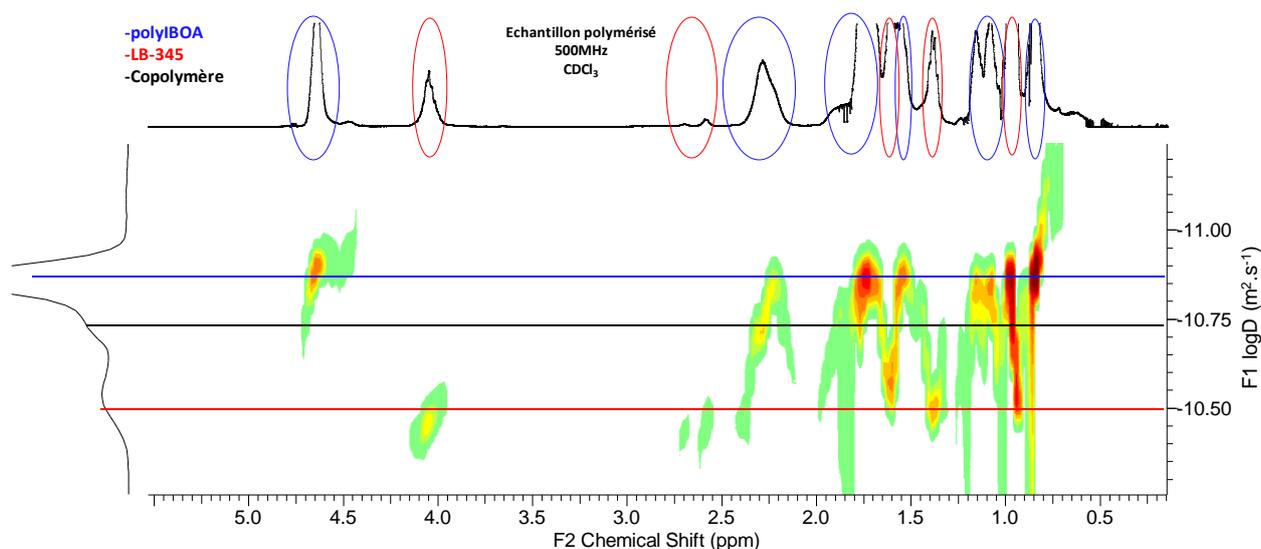


Figure 8 : Spectre RMN DOSY d'un échantillon photopolymérisé à partir d'une résine contenant : 25%wt de LB-345, 74,9%wt d'IBOA et 0,1%wt d'ITX.

Finalement, les analyses LAC et RMN DOSY ne permettent pas d'étudier plus en détail le copolymère formé après photopolymérisation. En effet, la RMN DOSY ne semble pas assez sensible pour montrer l'existence d'un lien entre les macro-coamorcesurs et le polyIBOA. Ensuite, la LAC n'a pas permis de montrer la formation du copolymère à cause des temps d'éluions similaires des macro-coamorcesurs et du polyIBOA. Néanmoins, dans le chapitre précédent, il avait été observé que l'ajout des macro-coamorcesurs dans les systèmes ITX/IBOA

permettait d'améliorer grandement leurs réactivités. Ce faisant, le mécanisme ci-dessous (**Schéma 2**), où les nouveaux composés synthétisés ont un rôle de co-amorceur, avait été proposé. Les analyses SEC ont montré un allongement clair des chaînes des macro-coamorceurs. Par conséquent, le copolymère est formé et le mécanisme proposé semble être confirmé.

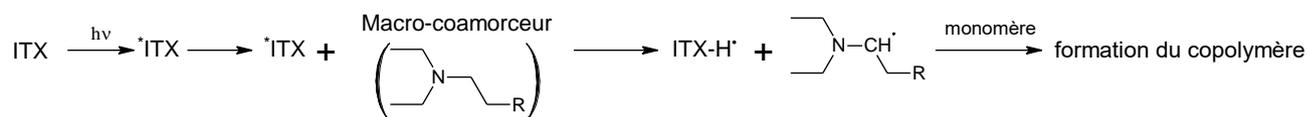


Schéma 2 : Mécanisme proposé pour la photopolymérisation avec le macro-coamorceur et l'ITX.

Dans la suite de cette partie, les polymères issus des macro-coamorceurs ont été caractérisés afin de déterminer comment ces derniers influençaient les propriétés finales des matériaux et de vérifier si une nanostructuration était obtenue.

5. Influence des macro-coamorceurs sur la microstructure des polymères obtenus

5.1. Analyses SAXS (Small-Angle X-ray Scattering)

Il est possible d'analyser la nanostructure d'un polymère par la diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering ou SAXS). En effet, cette méthode de caractérisation permet d'étudier les propriétés structurales (tailles et organisation des domaines dans un échantillon) des matériaux pour une échelle de taille allant de 1nm à 100nm⁹. Ce faisant, la SAXS est adaptée à l'analyse des matériaux contenant des copolymères à blocs qui sont généralement constitués de domaines avec des tailles comprises dans cet ordre de grandeur¹⁰. Ainsi, par ce procédé, il sera possible de confirmer directement la formation du copolymère à blocs.

Les échantillons obtenus en impression 3D avec les résines contenant 10%wt des macro-coamorceurs synthétisés (LB-334, LB-337 et LB-345), 89%wt d'IBOA et 1%w d'ITX, ont donc été analysés en SAXS. Sur le profil SAXS des trois échantillons, aucun pic n'est visible (**Figure 9**). Par conséquent, la taille des domaines peut être supérieure à 100nm ou elle est trop hétérogène pour qu'un signal puisse être visible^{9,11}. Il est possible que la taille des domaines

soit inférieure à 100nm, mais qu'il n'existe pas d'ordre à grande distance pour ces échantillons. Des analyses supplémentaires sont donc nécessaires pour confirmer ces résultats.

Ces premiers résultats de SAXS ont été obtenus en fin de thèse. Il serait donc particulièrement intéressant de poursuivre ces analyses pour d'autres échantillons contenant des macro-coamorceurs avec des chaînes plus longues ou pour des matériaux photopolymérisés contenant des fractions plus importantes en macro-coamorceurs afin de déterminer si ces derniers permettent d'obtenir des matériaux nanostructurés.

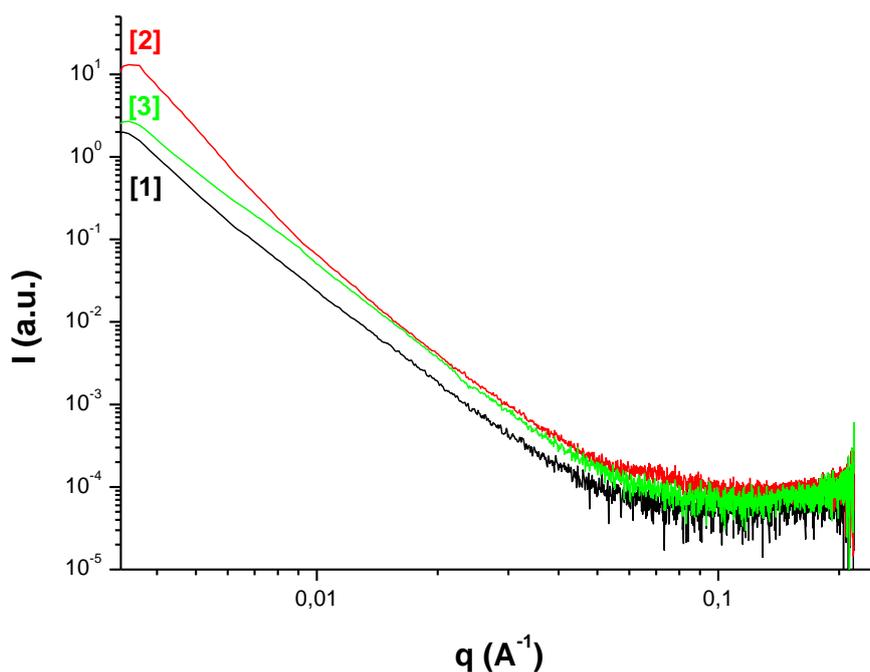


Figure 9 : Analyses SAXS pour des échantillons imprimés en 3D à partir de résines contenant 89%wt d'IBOA, 1%wt d'ITX avec : [1] 10%wt de LB-345, [2] 10%wt de LB-334, [3] 10%wt de LB-337.

5.2. Analyses AFM

Les analyses SAXS n'ayant pas permis de conclure sur la présence d'une nanostructuration dans les matériaux imprimés en 3D, des analyses AFM ont donc été réalisées. Par cette méthode, il va être possible de mettre en évidence la présence ou non de nanodomains et de vérifier si la taille des structures est hétérogène. De plus, si une nanostructure était observée, cela confirmerait la formation du copolymère à blocs^{6,10}. Les échantillons imprimés en 3D, à partir des résines contenant 10%wt des différents macro-coamorceurs (LB-334, LB-337 et LB-345), 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX ont donc été caractérisés. Comme précédemment, pour analyser le cœur des échantillons, ces derniers ont été préparés en

microtomie, afin d'obtenir une surface lisse et d'éviter les défauts pouvant fausser ces caractérisations. Les échantillons ont été observés en rugosité et en adhésion.

5.2.1. Influence du macro-coamorcesur sur la structuration

Dans un premier temps, l'influence du macro-coamorcesur sur la nanostructuration a été évaluée. Pour ce faire, un échantillon obtenu en impression 3D, à partir d'une résine contenant 10%wt de LB-345, 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX, a été caractérisé en AFM. Les résultats de ces analyses ont été comparés par la suite à ceux d'un échantillon photopolymérisé pour une formulation contenant 99%wt IBOA et 1%wt de BAPO.

Pour le polymère contenant le macro-coamorcesur, en s'intéressant aux images en rugosité (**Figure 10A**), des inclusions avec une taille comprise entre 700nm et 300nm sont visibles. Sur les images en adhésion (**Figure 10B**), ces inclusions correspondent à des zones avec une adhésion plus élevée. Il est à noter que ces dernières ne sont pas observables dans le cas d'un échantillon ne contenant que du polyIBOA (**Figure 10C et 10D**). Par conséquent, ces inclusions sont bien liées à la phase molle et au macro-coamorcesur.

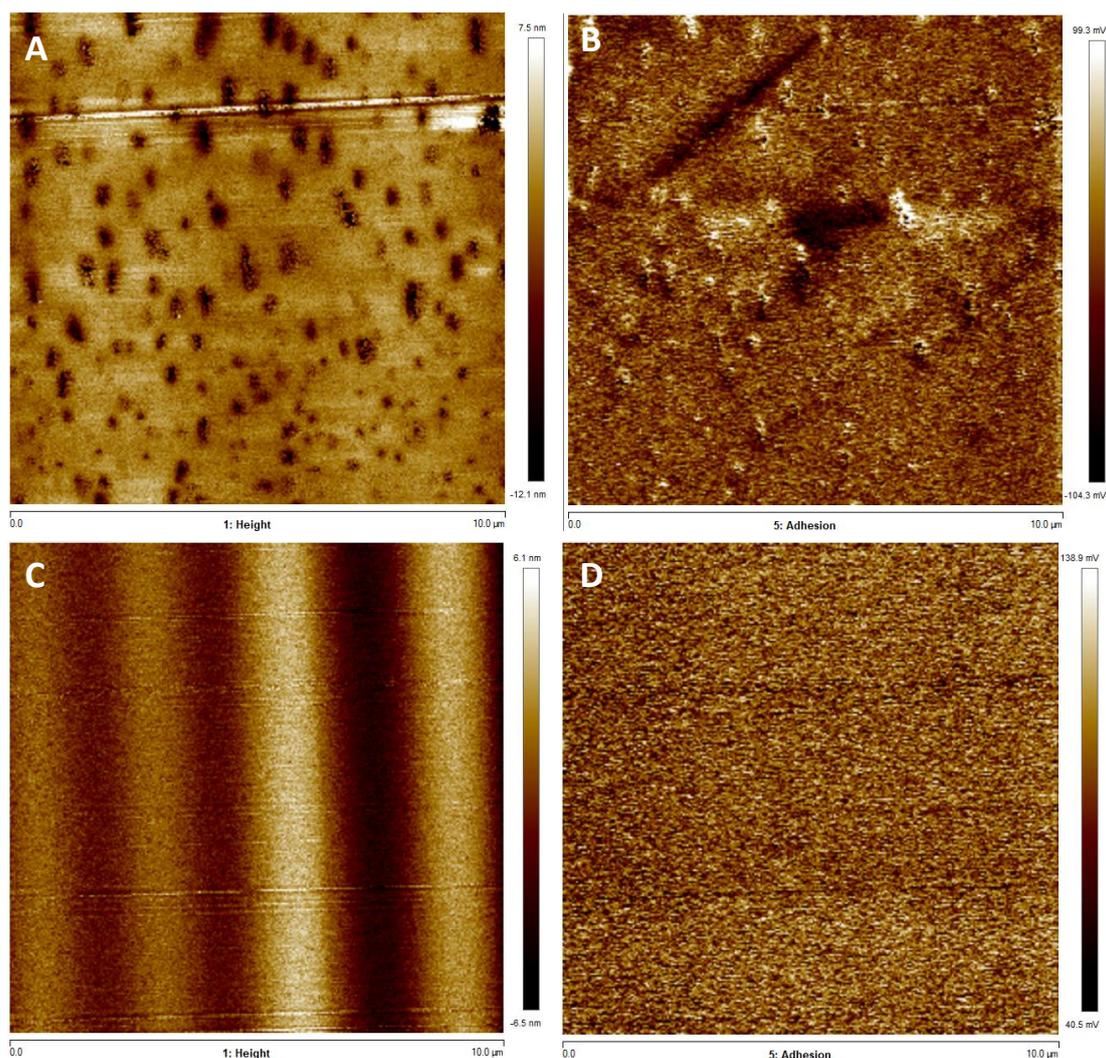


Figure 10 : Images AFM d'un échantillon imprimé en 3D contenant 10%wt de LB-345, 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX ; 10 μm *10 μm : A) en rugosité, B) en adhésion ; d'un échantillon contenant 99,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO, polymérisé sous une LED à 405nm ; 10 μm *10 μm : C) en rugosité, D) en adhésion.

En s'intéressant aux images obtenues pour des scans de 1 μm *1 μm , en adhésion et en rugosité (**Figure 11A et 11B**), des structures de très petites tailles (20nm et 70nm) sont mises en évidence. Il est donc possible que l'échantillon soit nanostructuré et que le copolymère ait été formé. Pour confirmer que ces structures correspondent bien à de la nanostructuration, les images obtenues ont été comparées à celles d'un échantillon photopolymérisé ne contenant que du polyIBOA (**Figure 11C et 11D**). Pour cet échantillon, les mêmes structures que pour le polymère avec le macro-coamorceur sont visibles. Ces dernières peuvent donc aussi correspondre à une rugosité inhérente au polyIBOA. Par conséquent, les domaines de petites tailles, visibles en présence du macro-coamorceur, seraient aussi engendrés par la texturation du polyIBOA et pas uniquement par la formation du copolymère à blocs. Il reste donc difficile de dire si une nanostructuration est obtenue.

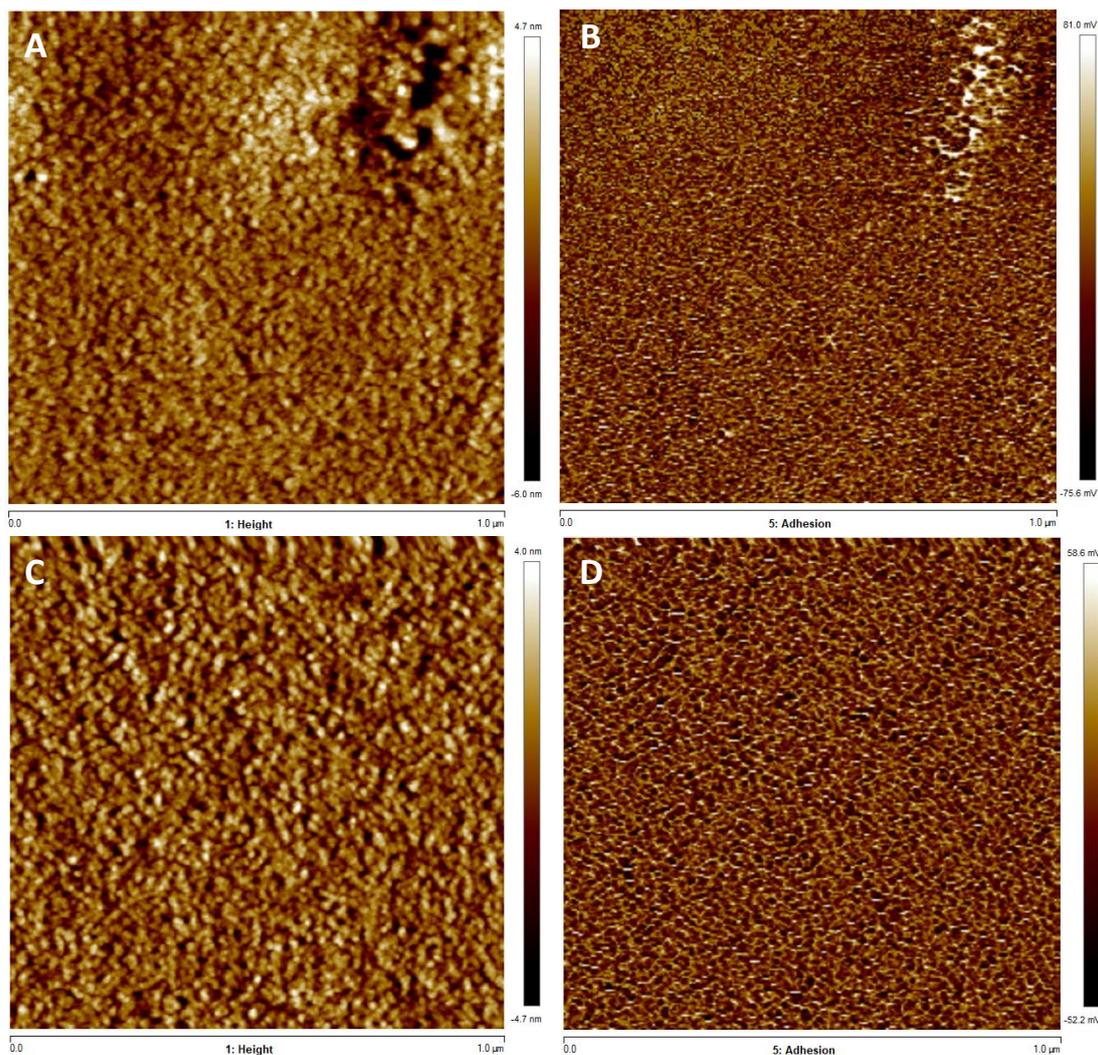


Figure 11 : Images AFM d'un échantillon imprimé en 3D contenant 10%wt de LB-345, 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX ; $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$: A) en rugosité, B) en adhésion ; d'un échantillon contenant 99,9%wt d'IBOA et 0,1%wt de BAPO, polymérisé sous une LED à 405nm ; $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$: C) en rugosité, D) en adhésion.

5.2.2. Influence de la composition du macro-coamorceur sur la structuration

Bien que la nanostructuration ne soit pas clairement obtenue avec le LB-345, des analyses AFM ont été réalisées pour les échantillons contenant les macro-coamorceurs LB-334 et LB-337. L'objectif de ces caractérisations a été de déterminer si la composition du macro-coamorceur avait une influence sur la structuration de l'échantillon. Les images en rugosité, sur $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, pour les différents macro-coamorceurs (LB-345, LB-334 et LB-337) ont donc été comparées (**Figure 12**). Il apparaît que les inclusions, déjà observées précédemment avec le LB-345 (**Figure 12C**), sont aussi présentes avec les macro-coamorceurs LB-334 et LB-337 (**Figure 12A et 12B**). Cependant, ces dernières sont généralement de plus petite taille pour ces deux composés LB-334 et LB-337 (tailles des inclusions comprises entre 275nm et 400nm). La

diminution de la taille des inclusions peut trouver son origine dans la masse molaire plus faible des macro-coamorceurs LB-334 et LB-337. En effet, comme cela avait été observé avec le Flexibloc (**Partie III : Chapitre 2**), les macro-amorceurs avec des chaînes courtes permettent d'obtenir des structures de plus petite taille que ceux avec des chaînes plus longues. Par conséquent, les macro-coamorceurs LB-334 et LB-337 ayant des Mn plus bas que le LB-345 (Mn = 5 700 g.mol⁻¹ pour le LB-334, Mn = 4 800 g.mol⁻¹ pour le LB-337 et Mn = 9 200 g.mol⁻¹ pour le LB-345) peuvent entraîner des domaines de plus petite taille dans les polymères que le LB-345. Cette diminution de la taille des domaines peut aussi être liée à la fraction plus élevée d'amines contenue dans les macro-coamorceurs LB-334 et LB-337. A cause de cette fraction plus élevée d'amine, il est possible que la formation du copolymère soit plus favorable, engendrant une nanostructuration plus importante et donc une diminution de la taille des domaines.

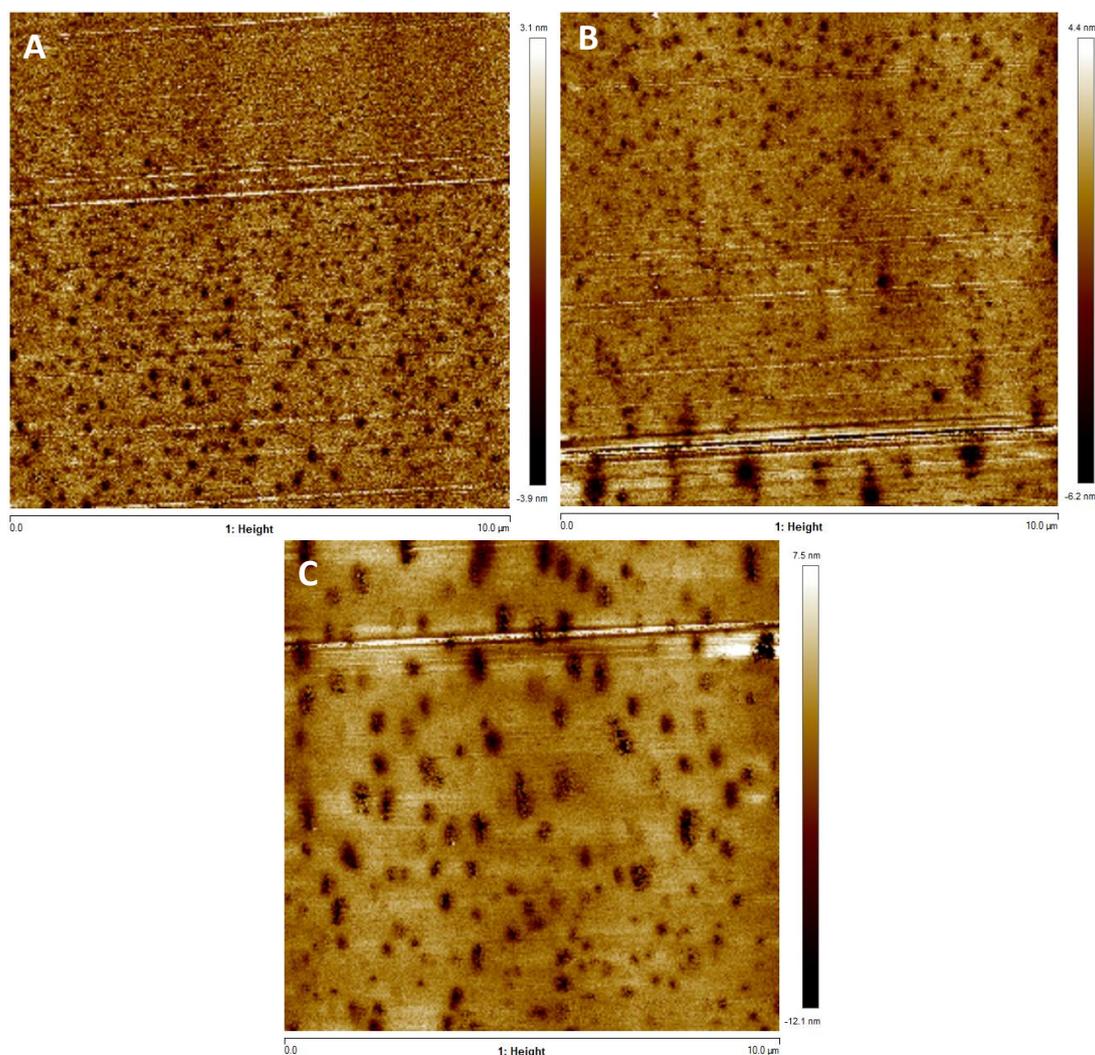


Figure 12 : Images AFM en rugosité (zone de 10μm*10μm) d'échantillons imprimés en 3D à partir de résines contenant 89%wt d'IBOA, 1%wt d'ITX et : A) 10%wt de LB-334, B) 10%wt de LB-337, C) 10%wt de LB-345.

En s'intéressant aux images en adhésion, pour des scans de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, les échantillons contenant les macro-coamorceurs LB-334 et LB-337 (**Figure 13A et 13B**) présentent la même texturation que le polyIBOA (**Figure 13C**). Par conséquent, et comme pour les échantillons contenant le composé LB-345, il est difficile d'affirmer avec certitude qu'une nanostructuration a été formée.

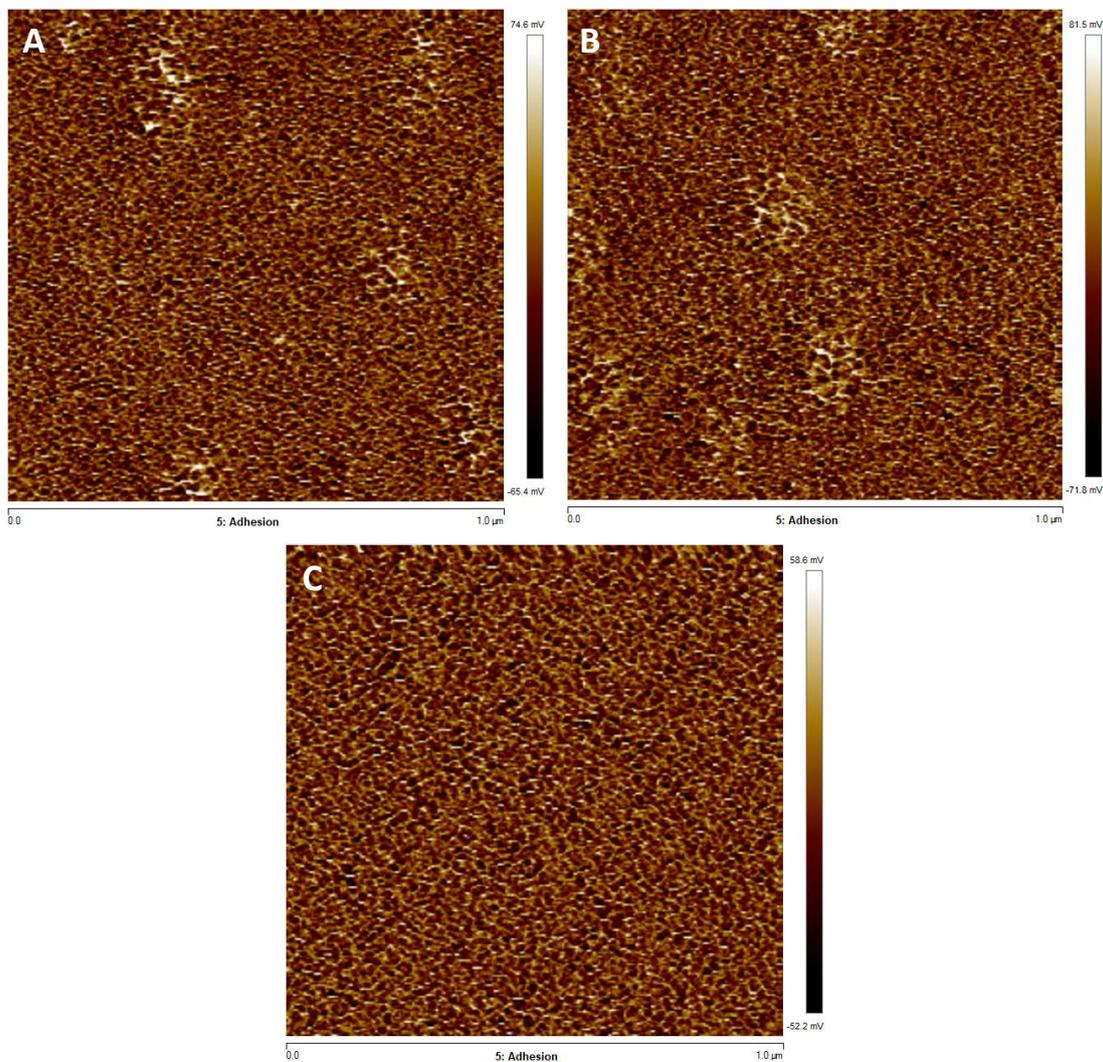


Figure 13 : Images AFM en adhésion (zone de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) d'échantillons imprimés en 3D à partir de résines contenant 89%wt d'IBOA, 1%wt d'ITX et : A) 10%wt de LB-334, B) 10%wt de LB-337, et d'un échantillon photopolymérisé contenant C) 99,9%wt polyIBOA et 0,1%wt de BAPO.

6. Influence des macro-coamorceurs sur les propriétés finales

6.1. Influence des macro-coamorceurs sur la Tg

Avant de réaliser des analyses mécaniques plus approfondies, il est important de connaître la Tg des polymères contenant les macro-coamorceurs. En effet, comme précisé dans une partie précédente (**Partie III ; Chapitre 2**), les propriétés mécaniques d'un polymère vont totalement changer, suite au passage de la Tg, ce dernier passant de son état vitreux/rigide, à son état caoutchoutique^{5,12}. Ce faisant, pour qu'un polymère présente des propriétés mécaniques intéressantes, il est important que sa Tg soit supérieure à la température à laquelle il sera utilisé. Des analyses DSC ont donc été réalisées sur différents échantillons obtenus en photopolymérisation et en impression 3D à partir de formulations contenant les différents macro-coamorceurs. Ces caractérisations ont été réalisées comme précédemment, dans un premier temps, une montée en température de -90°C à 130°C était effectuée, pour éliminer l'histoire thermique du polymère, suivie d'une descente en température de 130°C à -90°C, puis finalement une dernière montée en température de -90°C à 130°C terminant l'analyse.

6.1.1. Influence de la fraction de macro-coamorceur

Dans un premier temps, l'influence de la fraction de macro-coamorceur sur la Tg des polymères a été évaluée. Pour ce faire, des échantillons obtenus lors des suivis RT-FTIR, à partir de résines contenant une fraction variable de macro-coamorceur (ici LB-345), dans l'IBOA, avec l'ITX comme photoamorceur ont été caractérisés en DSC. Par la suite, les résultats ont été comparés aux Tg du polyIBOA homopolymérisé et du macro-coamorceur seul. La Tg de ce dernier ayant déjà été mesurée dans le chapitre précédent. (**Partie IV ; Chapitre 1**).

Tableau 2 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour le macro-coamorceur LB-345 et différents polymères obtenus en photopolymérisation à base d'IBOA ; (N.D. = non déterminé).

Systèmes étudiés	99,9%wt IBOA + 0,1%wt BAPO	LB-345	10%wt LB-345 + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX	25%wt LB-345 + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX	40%wt LB-345 + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX
Taux de conversion (%)	95	N.D.	93	94	94
Tg (°C)	87,9	-53,3	74,3	-44,1 74,9	-44,9 74,7

En comparant la Tg de l'échantillon contenant polyIBOA seul, aux Tg des polymères avec le macro-coamorcesur, il apparaît que l'ajout de ce dernier entraîne une diminution de la Tg (**Tableau 2**). De plus, les taux de conversion de l'IBOA atteints lors de la photopolymérisation des différents échantillons restent comparables. De ce fait, les écarts entre les Tg ne sont pas liés aux différences entre les taux de conversion comme cela avait pu être observé auparavant (**Partie III ; Chapitre 2**). En outre, les analyses SEC ont montré que le copolymère polyIBOA-macro-coamorcesur semblait être formé pour les trois échantillons contenant le LB-345 (**Sous-partie 2 de ce chapitre**). Par conséquent, il est possible que la diminution de la Tg, observée en présence du macro-coamorcesur, soit aussi liée à la formation du copolymère¹².

En s'intéressant uniquement aux polymères issus du LB-345, il ne semble pas y avoir d'influence de l'augmentation de la fraction de ce dernier sur la Tg haute des polymères. (**Tableau 2**). En effet, celle-ci reste constante pour des concentrations en macro-coamorcesur comprises entre 10% et 40% massique. Toutefois, la fraction en macro-coamorcesur a une influence sur la Tg basse. Cette dernière n'avait pas été observée pour les échantillons contenant 10% wt de macro-coamorcesur, indiquant que les polymères n'étaient probablement constitués que d'un domaine. Ce résultat semble cohérent avec les analyses AFM. En effet, bien que des macro-domaines aient été observés en AFM, ces derniers étaient relativement épars. Il est donc possible que la Tg correspondant à ces domaines ne puisse être observée. A partir de 25% wt de macro-coamorcesur dans les échantillons, la Tg basse est devenue visible et est relativement proche, pour les deux polymères analysés (25% wt et 40% wt de LB-345), de celle du macro-coamorcesur de départ. De plus, ces échantillons étaient opaques, indiquant la présence probable de macro-domaines¹³. Il est donc possible que les polymères contenant plus de 10% wt de macro-coamorcesur soient constitués de deux domaines distincts^{14,15}, un contenant possiblement le copolymère polyIBOA-macro-coamorcesur, l'autre contenant le macro-coamorcesur en excès.

6.1.2. Influence de la fraction d'amine dans le macro-coamorcesur

Lors de la synthèse des macro-coamorcesurs, la fraction de DEAEA les fonctionnalisant avait pu être variée. Cependant, la longueur des chaînes de ces composés diffère elle aussi. Il avait été observé que lorsque la fraction de DEAEA dans le macro-coamorcesur augmentait, la Tg de ce dernier diminuait (**Partie IV ; Chapitre 1**). Il est possible que la plus faible Tg des macro-coamorcesurs contenant une quantité importante d'amine affecte la Tg des polymères

obtenus en photopolymérisation (suivis RT-FTIR). Néanmoins, au vu des analyses AFM, il ne semble pas exister de différence de structuration des matériaux engendrée par la fraction de DEAEA. Toutefois, il reste intéressant d'analyser les Tg des polymères obtenus lors des suivis RT-FTIR, avec les différents macro-coamorceurs. Ainsi, l'influence de la chimie (quantité d'amine) de ces composés sur les propriétés finales des matériaux a pu être évaluée.

Tableau 3 : Résumé des taux de conversion et des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation à partir de résines contenant les différents macro-coamorceurs en présence d'IBOA et d'ITX (N.D. = non déterminé).

Systèmes étudiés	10%wt Macro-coamorceur + 89,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX			25%wt Macro-coamorceur + 74,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX			40%wt Macro-coamorceur + 59,9%wt IBOA + 0,1%wt ITX		
	LB-345	LB-334	LB-337	LB-345	LB-334	LB-337	LB-345	LB-334	LB-337
Macro-coamorceurs	LB-345	LB-334	LB-337	LB-345	LB-334	LB-337	LB-345	LB-334	LB-337
Taux de conversion (%)	93	94	94	93	94	94	94	94	94
Tg basse (°C)	N.D.	N.D.	N.D.	-44,1	-44,7	-46,2	-44,9	-46,7	-44,3
Tg haute (°C)	74,3	74,7	71,1	74,9	75,3	74,7	74,9	73,2	73,2

Tout d'abord, l'impact de la fraction des macro-coamorceurs LB-334 et LB-337 dans le polymère a été caractérisé. Pour ces deux composés, l'influence de la concentration en macro-coamorceur sur la Tg est identique à ce qui avait été observé avec le composé LB-345 (**Tableau 3**). En effet, l'augmentation de la fraction en macro-coamorceur n'affecte pas la Tg haute du matériau et celle-ci est plus faible que la Tg du polyIBOA seul (87,9°C), possiblement à cause de la formation du copolymère. Ensuite, la Tg basse n'est observable qu'à partir de 25%wt de macro-coamorceur (LB-334 et LB-337) dans le polymère, indiquant à nouveau la présence de deux domaines distincts, et est plus haute que celle des composés initiaux (-57,3°C pour LB-334 et -65,2°C pour LB-337), comme ce qui avait été observé avec le LB-345.

En comparant les Tg des polymères avec les différents macro-coamorceurs, celles-ci sont identiques pour des échantillons contenant des fractions similaires de ces composés. Ainsi, la fraction de DEAEA dans ces derniers n'a pas une influence notable sur la Tg. Ce résultat semble cohérent avec les analyses AFM, où la quantité de DEAEA dans le macro-coamorceur n'avait qu'un impact négligeable sur la microstructure. Finalement, il est possible que la fraction de DEAEA n'influence que très faiblement les propriétés mécaniques du polymère. Pour vérifier cette hypothèse, plusieurs tests de tractions seront réalisés sur des éprouvettes

obtenues précédemment en impressions 3D à partir de résines contenant les trois composés synthétisés (LB-334, LB-337 et LB-345).

6.1.3. Influence de la méthode d'irradiation

Avant de réaliser les tests de tractions, les Tg des polymères imprimés en 3D avec les résines contenant les différents macro-coamorceurs, ont aussi été évaluées. Ces systèmes contenaient 10%wt de macro-coamorceur (LB-334, LB-337 et LB-345), dans 89%wt d'IBOA en présence de 1%wt d'ITX. Ces Tg ont ensuite été comparées à celles des polymères obtenus en moule lors des suivis RT-FTIR avec des formulations similaires : 10%wt de macro-coamorceur, 89,9%wt d'IBOA et 0,1%wt d'ITX.

Tableau 4 : Résumé des Tg pour différents polymères obtenus en photopolymérisation et en impression 3D à partir de résines contenant de l'IBOA, les macro-coamorceurs et l'ITX.

Systèmes étudiés	10%wt LB-345 + 89%wt IBOA + ITX		10%wt LB-334 + 89%wt IBOA + ITX		10%wt LB-337 + 89%wt IBOA + ITX	
	RT-FTIR (0,1% wt d'ITX)	Impression 3D (1% wt d'ITX)	RT-FTIR (0,1% wt d'ITX)	Impression 3D (1% wt d'ITX)	RT-FTIR (0,1% wt d'ITX)	Impression 3D (1% wt d'ITX)
Tg (°C)	74,3	59,6	74,7	56,5	71,7	60,4

Les Tg des matériaux obtenus en impression 3D avec les différents macro-coamorceurs (LB-334, LB-337 et LB-345) sont très proches (**Tableau 4**). De ce fait, la composition/chimie du macro-coamorceur n'a pas un impact notable sur la Tg, comme cela avait déjà été montré auparavant pour les matériaux obtenus en moule lors des suivis RT-FTIR. Pour un même macro-coamorceur, la Tg est plus faible pour le polymère formé en impression 3D, par rapport aux polymères obtenus en moule lors des RT-FTIR. Cette différence entre les Tg peut être expliquée par la présence de monomères résiduels dans les objets imprimés en 3D^{16,17}. En effet, l'intensité d'irradiation de l'imprimante 3D (0,8 mW/cm²) est nettement plus faible que celle de la LED utilisée lors des suivis RT-FTIR (170 mW/cm²). Par conséquent, il est possible que la polymérisation ne soit pas totale et qu'un taux de conversion plus faible de l'IBOA soit atteint pour les objets imprimés en 3D. En outre, même si un post-curing est appliqué en fin d'impression, celui-ci peut être insuffisant, ne permettant donc pas une conversion totale du monomère, empêchant ainsi d'atteindre les mêmes taux de conversion que lors des suivis RT-FTIR.

6.2. Influence des macro-coamorceurs sur les propriétés mécaniques

L'introduction des macro-coamorceurs dans une formulation semble influencer les Tg des polymères finaux, même si l'interprétation n'est pas complètement rationalisée. En effet, lors des analyses DSC, il est apparu que la Tg des matériaux contenant ces composés et le polyIBOA était généralement plus faible que la Tg d'un polyIBOA pur. Par conséquent, les propriétés mécaniques du polymère final peuvent aussi être affectées par l'ajout des composés synthétisés. Il est donc intéressant d'évaluer l'impact de ces derniers sur les propriétés mécaniques des matériaux finaux. Pour ce faire, des tests de traction ont été réalisés sur des éprouvettes imprimées en 3D, au début de ce chapitre, avec des résines contenant 10%wt de macro-coamorceur (LB-345), 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX. Afin d'avoir des références, des tests de tractions ont aussi été effectués sur des éprouvettes imprimées en 3D à partir de résines contenant de l'IBOA, 1%wt de BAPO avec ou sans Flexibloc D1 (10%wt). La comparaison est réalisée par la suite entre le macro-coamorceur LB-345 et le Flexibloc D1, car l'écart entre la taille des chaînes polymères de ces deux composés est le plus faible parmi les nouveaux macro-coamorceurs proposés (M_n du LB-345 = 9 200 g.mol⁻¹ et M_n du FlexiblocD1 = 19 100 g.mol⁻¹).

6.2.1. Influence de l'ajout de macro-coamorceur

Tout d'abord, il est intéressant de comparer les propriétés mécaniques des éprouvettes imprimées en 3D à partir de résines à base d'IBOA, contenant 1%wt de BAPO, avec ou sans Flexibloc (10% wt). Pour ces échantillons, les éprouvettes sans Flexibloc ont une meilleure résistance à la rupture et un module de Young plus élevé que celles le contenant (**Figure 14**). Cependant, avec le Flexibloc D1 les propriétés d'allongement sont légèrement meilleures que pour des échantillons ne contenant que du polyIBOA. Le macro-amorceur n'est pas lié à la matrice de polyIBOA, comme cela a été observé lors des analyses LAC, dans la partie précédente (**Partie III ; Chapitre 2**). De plus, la Tg des éprouvettes avec le Flexibloc D1 (86,9°C ; **Figure S4**) est plus faible que celle des éprouvettes ne contenant que le polyIBOA (91,2°C ; **Figure S5**). Ce faisant, le Flexibloc D1 a un rôle de plastifiant, expliquant la souplesse plus élevée des éprouvettes le contenant¹⁶. Lors des analyses AFM, des inclusions de Flexibloc

D1 non liées à la matrice de polyIBOA avaient été observées (**Partie III ; Chapitre 2**). Ces inclusions peuvent engendrer des défauts dans la matrice et ainsi, entraîner une certaine fragilité du matériau. Par conséquent, la moins bonne résistance à la rupture et le module de Young plus faible des éprouvettes à base de Flexibloc D1 peuvent être expliqués par les inclusions de ce dernier dans la matrice polymère.

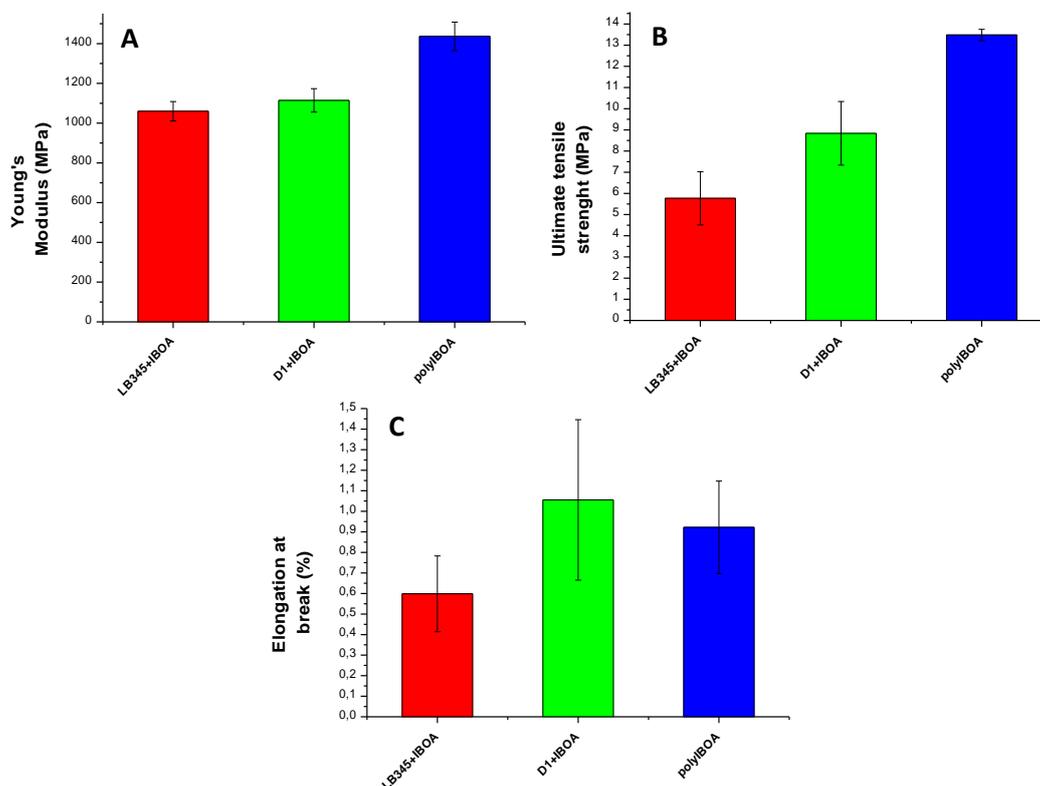


Figure 14 : Tests de traction pour des éprouvettes obtenues en impression 3D avec des résines à base d'IBOA avec ajouté : en rouge : 10%wt de LB-345 + 1%wt d'ITX, en vert : 10%wt de Flexibloc D1 + 1%wt de BAPO, en bleu : 1%wt de BAPO. A) modules de Young, B) contraintes à la rupture, C) allongements à la rupture.

Afin d'évaluer l'influence du macro-coamorceur sur les propriétés mécaniques, les résultats des tests de traction pour des éprouvettes contenant le LB-345 ont été comparés à ceux d'éprouvettes ne contenant que du polyIBOA (**Figure 14**). En présence du macro-coamorceur, le module de Young et la force à la rupture sont plus faibles que pour des échantillons ne contenant que le polyIBOA. L'élongation diffère aussi entre ces échantillons, mais l'écart est compris dans l'incertitude de mesure. Il est à noter que les échantillons contenant le macro-coamorceur ont une Tg nettement plus basse ($T_g = 59,6^\circ\text{C}$) que ceux contenant uniquement le polyIBOA ($T_g = 91,2^\circ\text{C}$). De ce fait, les propriétés mécaniques des échantillons contenant le macro-coamorceur peuvent, elles aussi, être plus faibles. En outre, il est possible que les inclusions observées en AFM dans les échantillons contenant le macro-coamorceur (**Sous-partie 5.2 de ce chapitre**) créent des défauts dans les matériaux, expliquant les propriétés

mécaniques plus faibles de ces polymères. Finalement, l'ajout de macro-coamorceur ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques du polyIBOA, possiblement à cause des chaînes trop courtes et d'une quantité insuffisante de ce dernier pour permettre une bonne nanostructuration du matériau.

Ensuite, les propriétés mécaniques des éprouvettes avec le macro-coamorceur ont été comparées à celles des échantillons avec le Flexibloc D1. Il apparaît qu'en présence de ce dernier, les polymères possèdent une meilleure résistance à la rupture, un module de Young plus élevé et sont plus souples qu'avec le macro-coamorceur (**Figure 14**). Cependant, les écarts sont relativement faibles et sont compris dans les incertitudes de mesures dans le cas de l'allongement et du module de Young. Le fait que la résistance à la rupture soit légèrement plus élevée en présence du Flexibloc peut être expliqué par la différence de Tg des échantillons. En effet, les polymères contenant le Flexibloc D1 ont une Tg de 86,9°C, tandis que ceux avec le macro-coamorceur ont une Tg de 59,6°C. Par conséquent, les échantillons issus du macro-coamorceur peuvent présenter des propriétés mécaniques plus faibles. Pour conclure, au vu des incertitudes de mesure et des faibles écarts entre les propriétés mécaniques des échantillons, il reste difficile de dire si il existe une réelle différence entre les échantillons contenant le macro-coamorceur et les polymères avec le Flexibloc D1.

Par la suite, l'influence de la fraction de DEAEA dans le macro-coamorceur sur les propriétés mécaniques des polymères sera évaluée. Bien que les analyses DSC et AFM n'aient pas montré d'écart notable entre les propriétés des polymères (microstructure et Tg) contenant les différents macro-coamorceurs (LB-334, LB-337 et LB-345), il est possible que les propriétés mécaniques soient plus impactées par la fraction de DEAEA contenue dans ces composés.

6.2.2. Influence de la composition du macro-coamorceur sur les propriétés mécaniques

Pour caractériser l'influence de la fraction de DEAEA dans le macro-coamorceur sur les propriétés des matériaux finaux, des tests de traction ont été réalisés sur des éprouvettes obtenues lors des impressions 3D à partir de résines contenant 10%wt de LB-334 ou de LB-337, 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX. Les résultats de ces tests ont été comparés à ceux obtenus pour des éprouvettes contenant le macro-coamorceur LB-345.

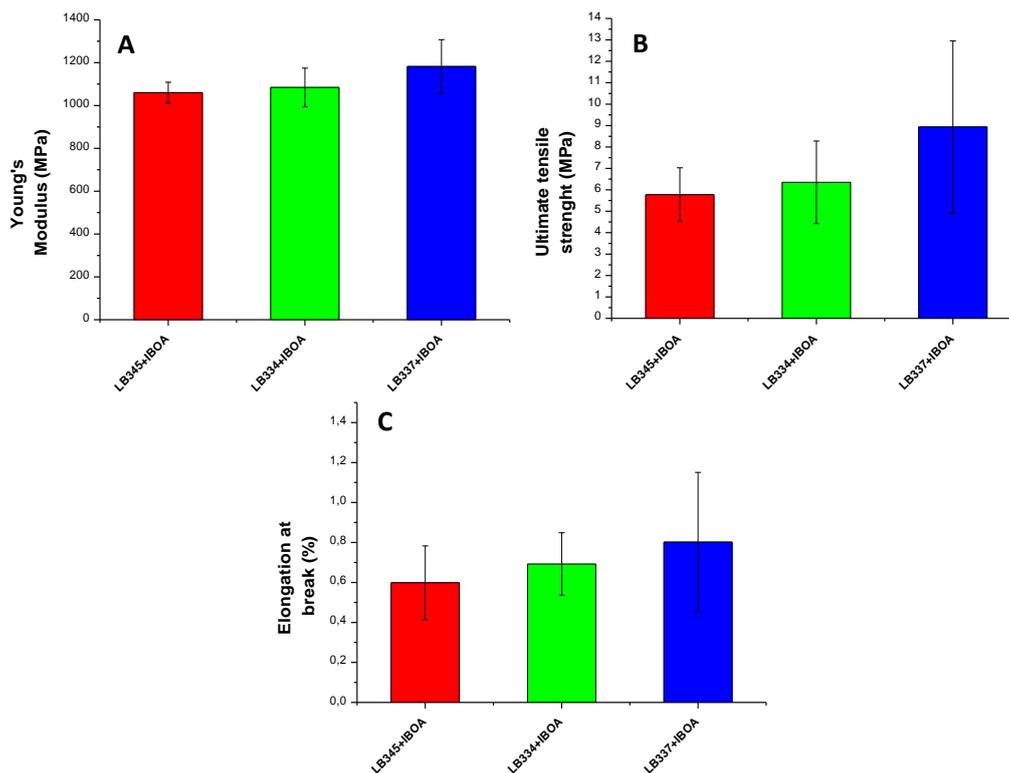


Figure 15 : Tests de traction pour des éprouvettes obtenues en impression 3D avec des résines à base d'IBOA, en rouge : 10%wt de LB-345 + 1%wt d'ITX, en vert : 10%wt de LB-334 + 1%wt d'ITX, et en bleu : 10%wt de LB-337 + 1%wt d'ITX. A) modules de Young, B) contraintes à la rupture, C) allongements à la rupture.

Lorsque la fraction de DEAEA dans le macro-coamorceur augmente, les propriétés mécaniques (module de Young, force à la rupture et élongation) semblent être améliorées (**Figure 15**). Toutefois, les écarts entre les propriétés mécaniques sont faibles et compris dans les incertitudes de mesures. Par conséquent, il est possible que la fraction de DEAEA contenue dans les macro-coamorceurs n'ait pas un impact notable sur les propriétés finales des polymères. Ce résultat est cohérent avec les observations faites en DSC où la T_g des polymères finaux n'était peu voire pas influencée par la quantité de DEAEA dans le macro-coamorceur. De plus, les analyses AFM des polymères contenant les différents macro-coamorceurs n'avaient pas montré de différences notables dans la micro/nanostructuration des matériaux. Pour conclure, la quantité de DEAEA dans les macro-coamorceurs n'a probablement pas une influence réelle sur les propriétés finales des polymères dans les conditions étudiées.

7. Conclusion

Dans cette partie, les différents macro-coamorcesurs synthétisés dans le chapitre précédent ont été introduits avec succès en impressions 3D. Les résines avec ces composés (10%wt), 89%wt d'IBOA et 1%wt d'ITX, ont permis d'imprimer des objets parfaitement définis en gardant des temps d'irradiation par couche relativement courts (60s). De plus, en utilisant l'ITX comme photoamorcesur, en présence d'IBOA et de Flexibloc D1, il n'avait pas été possible d'obtenir des objets imprimés en 3D, montrant la réactivité élevée des formulations avec les macro-coamorcesurs.

Par la suite, les polymères obtenus à partir des résines contenant les macro-coamorcesurs ont été caractérisés. L'objectif a été de déterminer, dans un premier temps, si le copolymère polyIBOA-macro-coamorcesur était formé. Pour ce faire, plusieurs méthodes de caractérisation ont été nécessaires. En effet, les analyses LAC n'ont pas permis de montrer la formation du copolymère à cause de temps d'éluion identiques pour le polyIBOA et les macro-coamorcesurs. De plus, ces derniers n'interagissaient que très faiblement avec les colonnes utilisées en analyses LAC, rendant leurs caractérisations difficiles. Des analyses SEC ont donc été réalisées et ont montré que des polymères avec des chaînes plus longues que celle du macro-amorcesur étaient présents dans les échantillons photopolymérisés. De ce fait, un allongement du macro-coamorcesur a bien eu lieu et le copolymère a été obtenu. Pour confirmer ces résultats, des analyses RMN DOSY ont été réalisées. Cependant, la faible quantité d'amine présente dans les échantillons et les fortes longueurs de chaînes obtenues suite à la photopolymérisation n'ont pas permis de mettre en évidence un lien entre le macro-coamorcesur et le polyIBOA. Néanmoins, les macro-coamorcesurs étant essentiels à l'amorçage de la photopolymérisation (polymérisation inefficace sans ces composés), leur rôle de co-amorcesur et leur lien avec le polyIBOA, même si ce n'est pas le cas pour toutes chaînes, sont bien prouvés.

Ensuite, afin d'évaluer l'influence des macro-coamorcesurs sur les propriétés mécaniques et sur la microstructuration des polymères, des analyses SAXS, AFM et DSC ont été effectuées. Les analyses SAXS ont montré qu'il n'existait pas de nanostructuration à grande échelle dans les polymères à base des macro-coamorcesurs. En AFM, les échantillons contenant les macro-coamorcesurs semblent présenter une nanostructuration, mais cette dernière peut aussi correspondre à une texturation inhérente au polyIBOA. Il est donc probable que les matériaux contenant les macro-coamorcesurs ne soient que faiblement nanostructurés, possiblement à

cause des longueurs de chaînes trop courtes de ces derniers. Lors des analyses AFM, des inclusions de macro-coamorcesur avec des tailles relativement importantes (200-600nm) ont aussi été observées. La taille de ces inclusions variait en fonction du macro-coamorcesur utilisé. Cependant, il reste difficile de dire si ces différences de taille sont liées à la fraction de DEAEA dans les macro-coamorcesurs ou à la longueur des chaînes de ces derniers. Par la suite, les analyses DSC ont mis en évidence que l'introduction des macro-coamorcesurs dans les résines photopolymérisables permettait de diminuer la Tg des polymères finaux. Il est possible que cette baisse des Tg soit engendrée par la formation du copolymère. En augmentant la concentration en macro-coamorcesur de 10% à 40% massique, il est apparu que cela n'influçait pas la Tg haute des polymères, mais avait un impact sur leur Tg basse. En effet, lorsque la quantité de macro-coamorcesur introduite dans un échantillon était supérieure à 10%wt, une seconde Tg, proche de celle des macro-coamorcesurs de départ, était observable. Ainsi, les polymères contenant plus de 10%wt de macro-coamorcesur seraient constitués de deux domaines distincts, un contenant possiblement le copolymère polyIBOA-macro-coamorcesur, et l'autre contenant le macro-coamorcesur en excès. De plus, ce résultat semble cohérent avec l'aspect des échantillons photopolymérisés. En effet, les polymères contenant 25%wt et 40%wt de macro-coamorcesur étaient opaques, pouvant indiquer une macro-séparation de phase et donc la présence de domaines d'assez grandes tailles bien définis. Enfin, la quantité de DEAEA introduite dans le macro-coamorcesur n'a pas une influence notable sur la Tg des matériaux finaux.

Dans une dernière partie, des tests de tractions ont été réalisés sur des éprouvettes obtenues lors des impressions 3D à partir de résines contenant les différents macro-coamorcesurs. Ces caractérisations ont montré que l'ajout de ces composés dans la matrice polyIBOA entraînait une légère baisse des propriétés mécaniques (module de Young, force à la rupture et élongation), en comparaison des échantillons ne contenant que du polyIBOA. Les propriétés mécaniques plus faibles des polymères contenant les macro-coamorcesurs peuvent trouver leurs origines dans le fait que ces matériaux ne soient pas clairement nanostructurés et contiennent des inclusions pouvant créer des défauts dans la matrice polymère. En outre, la Tg des échantillons issus des macro-coamorcesurs est plus basse que celle des polymères contenant uniquement le polyIBOA, pouvant aussi expliquer les moins bonnes propriétés mécaniques de ces premiers. Par la suite, en comparant les propriétés mécaniques des échantillons contenant les macro-coamorcesurs à celles des polymères à base de Flexibloc D1, aucune différence notable n'est apparue, montrant une influence comparable de ces deux composés sur les

propriétés finales des matériaux. Finalement, l'influence de la fraction de DEAEA dans le macro-coamorcesur sur les propriétés mécaniques des polymères finaux a été étudiée. L'augmentation de la fraction de DEAEA dans les macro-coamorcesurs semble permettre d'améliorer les propriétés mécaniques. Cependant, les écarts entre les propriétés mécaniques des polymères avec les différents macro-coamorcesurs sont faibles et compris dans les incertitudes de mesure. Par conséquent, il est difficile d'affirmer avec certitude que la fraction de DEAEA dans le macro-coamorcesur a une influence réelle sur les propriétés mécaniques des échantillons.

Plusieurs résultats remarquables ont été obtenus dans cette partie. Tout d'abord, de nouveaux macro-coamorcesurs permettant une efficacité élevée de la photopolymérisation en présence d'ITX ont été synthétisés. Ensuite, du fait de leurs réactivités élevées, ces nouveaux macro-coamorcesurs ont permis une impression 3D efficace dans des conditions de très faible intensité d'irradiation (imprimante 3D de type LCD Screen) dans lesquelles peu de systèmes donnent des résultats satisfaisants.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude de ces nouveaux macro-coamorcesurs en synthétisant des composés avec des chaînes polymères plus longues. Ainsi, il serait possible d'obtenir des matériaux présentant une nanostructuration claire, mais aussi de réduire l'inhibition par le dioxygène suite à l'augmentation de la viscosité inhérente à l'élongation des chaînes de macro-coamorcesur. Enfin, développer des macro-coamorcesurs avec des chaînes plus longues permettrait de réduire les phénomènes de migration et donc de réduire la toxicité des matériaux finaux qui peut être particulièrement problématique dans le cas de l'utilisation des amines.

8. Références

- (1) Seo, M.; Hillmyer, M. A. Reticulated Nanoporous Polymers by Controlled Polymerization-Induced Microphase Separation. *Science* **2012**, *336* (6087), 1422–1425. <https://doi.org/10.1126/science.1221383>.
- (2) Bobrin, V. A.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. The Emergence of Reversible–Deactivation Radical Polymerization in 3D Printing. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, *8* (5), 2201054. <https://doi.org/10.1002/admt.202201054>.
- (3) Shi, X.; Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Designing Nanostructured 3D Printed Materials by Controlling Macromolecular Architecture. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (35). <https://doi.org/10.1002/anie.202206272>.
- (4) Rafiee, M.; Farahani, R. D.; Therriault, D. Multi-Material 3D and 4D Printing: A Survey. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (12), 1902307. <https://doi.org/10.1002/advs.201902307>.
- (5) Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*; Springer New York: New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>.
- (6) Bobrin, V. A.; Lee, K.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nanostructure Control in 3D Printed Materials. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (4), 2107643. <https://doi.org/10.1002/adma.202107643>.
- (7) Bobrin, V. A.; Yao, Y.; Shi, X.; Xiu, Y.; Zhang, J.; Corrigan, N.; Boyer, C. Nano- to Macro-Scale Control of 3D Printed Materials via Polymerization Induced Microphase Separation. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 3577. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31095-9>.
- (8) Pasch, H.; Trathnigg, B. Liquid Adsorption Chromatography. In *HPLC of Polymers*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1999; pp 81–117. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58265-3_5.
- (9) Chu, B.; Hsiao, B. S. Small-Angle X-Ray Scattering of Polymers. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (6), 1727–1762. <https://doi.org/10.1021/cr9900376>.
- (10) Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (18), 5969. <https://doi.org/10.1039/c2cs35115c>.

- (11) Boldon, L.; Laliberte, F.; Liu, L. Review of the Fundamental Theories behind Small Angle X-Ray Scattering, Molecular Dynamics Simulations, and Relevant Integrated Application. *Nano Rev.* **2015**, *6* (1), 25661. <https://doi.org/10.3402/nano.v6.25661>.
- (12) Brostow, W.; Chiu, R.; Kalogeras, I. M.; Vassilikou-Dova, A. Prediction of Glass Transition Temperatures: Binary Blends and Copolymers. *Mater. Lett.* **2008**, *62* (17–18), 3152–3155. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.008>.
- (13) Lee, K.; Shang, Y.; Bobrin, V. A.; Kuchel, R.; Kundu, D.; Corrigan, N.; Boyer, C. 3D Printing Nanostructured Solid Polymer Electrolytes with High Modulus and Conductivity. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (42), 2204816. <https://doi.org/10.1002/adma.202204816>.
- (14) Bikiaris, D.; Prinos, J.; Botev, M.; Betchev, C.; Panayiotou, C. Blends of Polymers with Similar Glass Transition Temperatures: A DMTA and DSC Study. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93* (2), 726–735. <https://doi.org/10.1002/app.20531>.
- (15) Leguizamon, S. C.; Ahn, J.; Lee, S.; Jones, B. H. Tuneable Phase Behaviour and Glass Transition *via* Polymerization-Induced Phase Separation in Crosslinked Step-Growth Polymers. *Soft Matter* **2022**, *18* (23), 4455–4463. <https://doi.org/10.1039/D2SM00485B>.
- (16) Kalogeras, I. M. Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. In *Encyclopedia of Polymer Blends*; Isayev, A. I., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016; pp 1–134. <https://doi.org/10.1002/9783527653966.ch1>.
- (17) Dewaele, M.; Asmussen, E.; Peutzfeldt, A.; Munksgaard, E. C.; Benetti, A. R.; Finné, G.; Leloup, G.; Devaux, J. Influence of Curing Protocol on Selected Properties of Light-Curing Polymers: Degree of Conversion, Volume Contraction, Elastic Modulus, and Glass Transition Temperature. *Dent. Mater.* **2009**, *25* (12), 1576–1584. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.08.001>.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le projet Polymerization Induced Micro-Phase Separation pour l'impression 3D (PIMPS-3D), soutenu financièrement par l'Agence Nationale de Recherche (ANR). Ce projet regroupe 3 participants, dont deux académiques : l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à PAU et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) ainsi qu'un participant industriel : le Groupement de Recherche de Lacq (GRL) d'Arkema à LACQ.

Les travaux réalisés au cours de ce projet de thèse ont été consacrés à l'application du procédé PIMPS en photopolymérisation et peuvent être regroupés suivant deux axes principaux. Dans un premier temps, la cinétique de photopolymérisation étant cruciale pour la nanostructuration des matériaux, de nouveaux photoamorceurs avec des réactivités élevées sous irradiation proche UV/visible ont été sélectionnés par modélisation puis synthétisés afin d'être utilisés en impression 3D dans le but d'avoir un meilleur contrôle sur l'efficacité de la photopolymérisation (**Partie II**). Le second axe de cette thèse a été dédié à l'application de l'approche PIMPS en photopolymérisation et en impression 3D. Tout d'abord, la possibilité d'obtenir des matériaux nanostructurés à l'aide de systèmes photosensibles contenant un macro-amorceur commercial, le Flexibloc, a été évaluée (**Partie III**). Ce dernier étant synthétisé par Arkema, et ayant déjà permis de produire des matériaux nanostructurés par amorçage thermique de la polymérisation, il semblait intéressant de l'appliquer à la photopolymérisation. Finalement, le réamorçage de la réaction par le Flexibloc n'ayant pas fonctionné, de nouveaux macro-coamorceurs fonctionnalisés avec des amines tertiaires ont été synthétisés afin de permettre le procédé PIMPS en photopolymérisation (**Partie IV**).

La première partie de cette thèse, dédiée à des recherches bibliographiques, a permis de rappeler le contexte ainsi que les enjeux principaux de ce projet (**Partie I**). Ensuite, dans la **Partie II** de cette étude, de nouveaux photoamorceurs dérivés d'oxydes de phosphine avec une bonne absorbance dans le proche UV/visible et une réactivité élevée sous l'irradiation d'une LED à 405nm ont été synthétisés. Au cours de ce travail, une méthode de synthèse courte et efficaces de nouveaux photoamorceurs a pu être mise au point. Ainsi, quatre photoamorceurs ont été obtenus, dont deux d'entre eux (appelés CPO-3 et le FPO-1) n'avaient jamais été

préparés auparavant. De plus, parmi les photoamorceurs étudiés, deux (le CPO-2 et l'ADPO-1) se sont avérés plus efficaces en photopolymérisation sous l'irradiation d'une LED à 405nm qu'un photoamorceur commercial bien connu, le BAPO. Le CPO-2 a été utilisé par la suite avec succès en impression 3D et l'ADPO-1 a montré une cytotoxicité nettement plus faible qu'un autre photoamorceur commercial, le TPO. Il faut noter que ce dernier est connu pour avoir une toxicité plus faible que le BAPO.

Dans la **Partie III** de cette thèse, plusieurs systèmes photosensibles contenant le Flexibloc ont été développés, afin d'appliquer le procédé PIMPS en photopolymérisation. Le Flexibloc étant fonctionnalisé par des alcoxyamines, l'objectif a été d'amorcer ou de réamorcer une réaction de photopolymérisation par NMP, à l'aide de ces fonctions. Ainsi, un copolymère à blocs Flexibloc-polymère aurait été obtenu et un matériau nanostructuré pourrait être formé. Deux méthodes pour ouvrir les fonctions alcoxyamines de différents Flexibloc ont été étudiées. La première méthode consistait à ouvrir les Flexibloc à l'aide d'espèces réactives produites par un photoamorceur. Pour ce faire, des photoamorceurs de Type I (le BAPO) et de Type II (l'ITX) ont été introduits dans des résines contenant les Flexibloc. En présence du BAPO, l'introduction des Flexibloc n'entraînait qu'une faible diminution des cinétiques de polymérisation. Celle-ci était principalement expliquée par l'augmentation de la viscosité des formulations, induite par l'ajout des macro-amorceurs. Lors de la caractérisation des polymères formés avec le BAPO et le Flexibloc, il est apparu que le copolymère à bloc n'était pas obtenu et que les matériaux n'étaient pas nanostructurés. Par conséquent, la photopolymérisation n'est pas réamorcée par les fonctions alcoxyamines des macro-amorceurs. Néanmoins, certaines formulations à base de BAPO et de Flexibloc ont été utilisées avec succès en impression 3D, tout en gardant des temps d'irradiation courts. Il est à noter que les impressions 3D n'avaient pas fonctionné pour certains systèmes ne contenant pas de Flexibloc.

Dans le cas de l'utilisation de l'ITX comme photoamorceur, l'ajout des Flexibloc dans les résines améliorait grandement leurs réactivités, indiquant un possible rôle de co-amorceur de ce dernier. Toutefois, cette meilleure réactivité était principalement expliquée par l'augmentation de la viscosité inhérente à l'ajout des macro-amorceurs. En effet, le copolymère à blocs ne semblait être formé qu'en petite quantité pour ces systèmes ITX/Flexibloc, montrant que la photopolymérisation n'était que faiblement réamorcée par les alcoxyamines des macro-amorceurs. Cependant, avec l'ITX, il semble possible d'obtenir des quantités plus importantes de copolymères à blocs en augmentant la concentration en Flexibloc et donc, en alcoxyamine

dans les résines. Néanmoins, les analyses avec ce photoamorceur n'ont pas été poursuivies, à cause de la trop faible réactivité de ces systèmes, les rendant inapplicables à l'impression 3D.

Les fonctions alcoxyamines des Flexibloc étant labiles thermiquement, la polymérisation par voie photothermique a été proposée comme seconde méthode d'ouverture de ces dernières. Bien que ce procédé ait parfaitement fonctionné pour un système modèle, il n'a pas été possible de l'appliquer en présence des Flexibloc. En effet, lors des différents essais d'amorçage photothermique, la température d'ouverture du Flexibloc était bien dépassée, mais aucune polymérisation n'était observée. Il en a été déduit que, même avec des concentrations élevées en Flexibloc, la quantité de fonctions alcoxyamines était insuffisante pour permettre une polymérisation efficace dans une résine pour l'impression 3D. Les essais d'amorçage photothermique des Flexibloc n'ont pas été poursuivis aussi à cause de la viscosité importante des formulations, imposée par l'utilisation de concentrations élevées en macro-amorceur, rendant leurs mises en œuvre complexes en impression 3D.

L'ouverture quantitative des alcoxyamines, ainsi que le réamorçage n'ayant pas fonctionné, le copolymère à blocs souhaité et donc des matériaux nanostructurés n'ont pas été obtenus. Ce faisant, il semblait nécessaire de modifier ou de remplacer le Flexibloc pour permettre le procédé PIMPS en photopolymérisation. Ainsi, la **Partie IV** de cette thèse a été consacrée au développement de macro-coamorçeurs fonctionnalisés avec des amines tertiaires. Ces dernières étant couramment utilisées comme co-amorceur en présence de photoamorçeurs de Type II, tels que l'ITX. Dans cette partie, quatre nouveaux macro-coamorçeurs contenant des fractions variables d'amines, greffées directement sur la chaîne polymère, ont été synthétisés avec succès. Ces composés ont ensuite été introduits dans des résines photopolymérisables avec l'ITX, et ont donné des réactivités nettement plus élevées que les systèmes Flexibloc/ITX. De plus, les formulations contenant les nouveaux macro-coamorçeurs et l'ITX ont permis une impression 3D efficace, ce qui n'avait pas été le cas pour les systèmes ITX/Flexibloc. L'analyse des matériaux contenant les macro-coamorçeurs obtenus en suivi RT-FTIR et en impression 3D, a révélé que le copolymère (macro-coamorceur-polymère) semblait être formé. Toutefois, ces matériaux ne présentaient pas de nanostructuration claire, possiblement à cause des chaînes trop courtes des macro-coamorçeurs de départ. Par la suite, les analyses des propriétés finales des polymères contenant les macro-coamorçeurs ont montré que l'ajout de ces derniers entraînait une diminution de la Tg ainsi que des propriétés mécaniques (module de Young, élasticité et force à la rupture) des matériaux en comparaison des échantillons ne contenant que le polyIBOA. Il est possible qu'à cause de leurs chaînes

courtes, les macro-coamorces ne permettent pas d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux et n'aient qu'un faible impact sur ces dernières. Enfin, il serait envisageable de poursuivre l'étude de ces nouveaux macro-coamorces et d'en synthétiser avec des chaînes nettement plus longues pour les introduire dans des systèmes photopolymérisables. Ainsi, il serait possible d'obtenir des matériaux présentant une nanostructure bien définie, et avec de bonnes propriétés mécaniques.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse présentent plusieurs pistes de recherche intéressantes, que ce soit dans le développement de nouveaux photoamorces, mais aussi dans l'étude des macro-coamorces et leurs applications en photopolymérisation. La nouvelle méthode de synthèse des photoamorces, proposée dans la **Partie II**, permet d'accéder à de nouveaux composés qui peuvent être utilisés en photopolymérisation et en impression 3D sous l'irradiation de longueurs d'onde dans le visible. Ce faisant, il serait envisageable d'étudier si de nouveaux photoamorces n'ayant jamais été synthétisés auparavant, peuvent être obtenus par cette méthode. Par la suite, il serait intéressant de déterminer l'efficacité de ces composés en photopolymérisation sous l'irradiation de longueur d'onde du visible et surtout d'évaluer leur cytocompatibilité, qui est actuellement un point d'intérêt majeur dans le développement des nouveaux photoamorces. Dans le cas des macro-coamorces, ces derniers ont permis d'obtenir des vitesses de polymérisation élevées et d'utiliser l'ITX comme photoamorceur en impression 3D. Par la suite, il serait envisageable de synthétiser des macro-coamorces avec des chaînes polymères plus longues et d'étudier leurs influences sur les cinétiques de polymérisation et sur les propriétés des matériaux finaux.

Ce travail de thèse a été valorisé par un article en tant que premier auteur, publié dans un journal international à comité de relecture (**Journal of Applied Polymer Science**). Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont fait l'objet de deux communications orales, l'une à un congrès international : **Société Chimique de France, SCF 2023**, l'autre à un congrès national : **49^{ème} Journées d'Etude des Polymères, JEPO 2022**, et à la présentation d'un poster à un second congrès international : **Conference on Photochemistry, Photophysics and Photosciences, CP2P23**.

Matériels et méthodes

Sommaire

Matériels et méthodes	305
1. Spectroscopie UV-visible	305
2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier suivie en temps réel (RT-FTIR)	306
3. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	308
3.1. RMN ^1H ^{13}C et ^{31}P	308
3.2. RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)	309
4. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	309
5. Spectrométrie de masse	310
6. Suivi des polymérisations par caméra thermique	311
7. Impression 3D	312
8. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	313
9. Chromatographie liquide d'adsorption (LAC)	314
10. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	315
11. Test de traction	316
12. Microscopie à force atomique (AFM).....	316
13. Diffusion des rayons X aux petits angles	318
14. Références	320

Matériels et méthodes

1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer les propriétés d'absorption d'un composé à une longueur d'onde donnée¹. Pour mesurer l'absorption d'un échantillon, celui-ci va être irradié à l'aide d'une lumière polychromatique, afin de provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des espèces chimiques contenues dans le milieu analysé. Ces transitions sont caractéristiques d'un composé et correspondent donc à ces propriétés d'absorption.

Lors de la mesure d'absorbance, un faisceau d'intensité lumineuse I_0 va traverser un échantillon où une partie du rayonnement sera absorbée, résultant en un faisceau transmis d'intensité I . L'absorbance (A) d'un composé est ensuite déterminée à l'aide de la relation de Beer-Lambert (**Equation 1**). De plus, grâce à cette relation, il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire d'une espèce (ε) (si sa concentration dans l'échantillon est connue), ou sa concentration dans l'échantillon (C), (si le coefficient d'extinction molaire est connu), la longueur du chemin optique (l) étant généralement connue.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Equation 1 : Loi de Beer-Lambert.

Les spectres d'absorption UV-visible des photoamorceurs ont été mesurés par un spectrophotomètre Jasco V730 entre 275nm et 600nm. Ces mesures ont été réalisées dans l'acétonitrile et dans une cuve optique en quartz de 1cm de côté.

2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps réel (RT-FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR) est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser les groupes fonctionnels portés par des composés organiques². Cette technique de spectroscopie repose sur la détection des vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques à l'aide d'un faisceau d'analyse infrarouge (IR) traversant un échantillon. Ce faisceau d'analyse est ensuite capté par un interféromètre de Michelson et le signal est démodulé par transformée de Fourier, permettant d'obtenir des spectres IR sur des temps très courts. Ainsi, la spectroscopie RT-FTIR est particulièrement bien adaptée au suivi cinétique des réactions de (photo)polymérisation. En effet, avec un montage adéquat, il est possible de suivre la cinétique de (photo)polymérisation grâce à l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions réactives (**Schéma 1**).

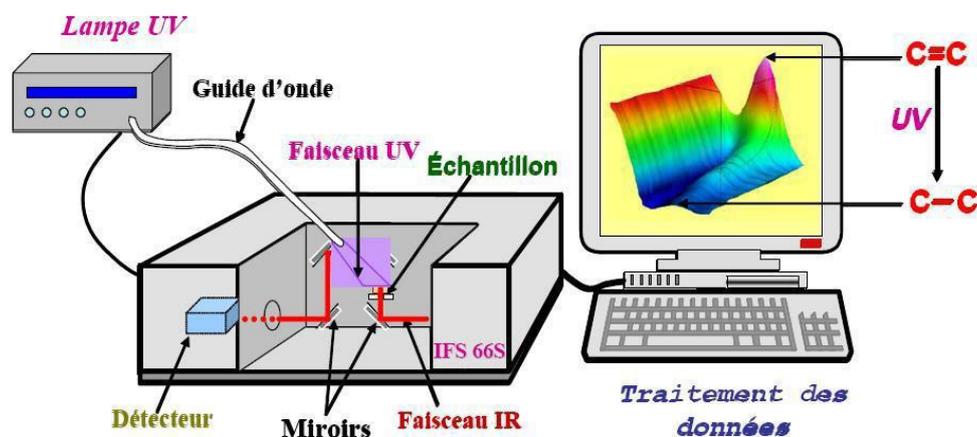


Schéma 1 : Montage expérimental utilisé lors des suivis RT-FTIR.

Un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Jasco 4100 a été employé pour réaliser tous les suivis RT-FTIR de cette thèse. La cinétique de photopolymérisation était suivie en s'intéressant à l'évolution de la bande d'absorption entre $6\ 100\ \text{cm}^{-1}$ et $6\ 200\ \text{cm}^{-1}$, caractéristique de la double liaison C=C de la fonction (méth)acrylate des monomères utilisés. A partir de l'aire sous cette bande d'absorption, qui est proportionnelle à la concentration en monomère, il est possible d'obtenir le taux de conversion du monomère (**Equation 2**).

$$\text{Conversion}(\%) = \left(1 - \frac{[M]_t}{[M]_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{\text{Aire}(t)}{\text{Aire}(t=0)}\right) \times 100$$

Equation 2 : Calcul du taux de conversion.

La vitesse de polymérisation ($R_p/[M]_0 \times 100$) maximale a aussi été mesurée comme indiqué sur le **Schéma 2a**³. A partir des suivis cinétiques, il est aussi possible de déduire la constante de vitesse de propagation k_p . Celle-ci est calculée à partir de l'**Equation 3**, ci-dessous et a été mesurée comme illustré sur le **Schéma 2b**.

$$-\ln(1 - x) = k_p[P^*].t$$

Equation 3 : Calcul de la constante de propagation.

Avec x le taux de conversion du monomère, k_p la constante de vitesse de propagation en $L.mol^{-1}.s^{-1}$, $[P^*]$ la concentration en radicaux en $mol.L^{-1}$ et t le temps en seconde⁴.

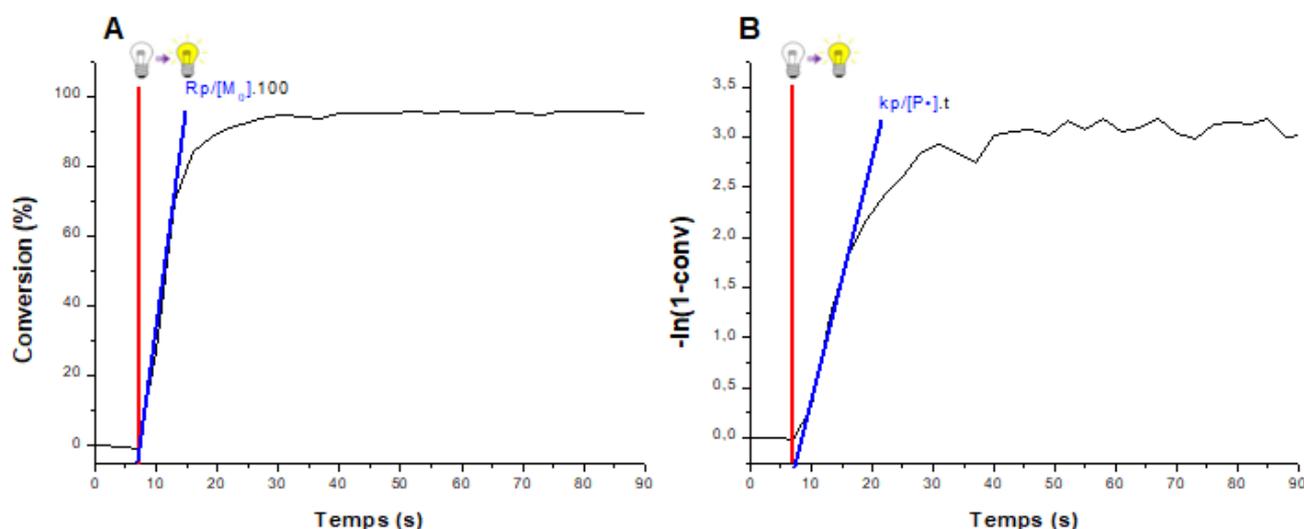


Schéma 2 : Principe de mesure (A) du R_p et (B) du k_p .

Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées à température ambiante, sous l'irradiation d'une LED à 405nm d'une puissance de 170 mW/cm^2 . Toutes les polymérisations ont été faites pour des échantillons de 2mm d'épaisseur placés à 1,8cm de la source d'irradiation. Ces polymérisations ont été effectuées sous air et en laminé, dans le but d'analyser l'influence du dioxygène sur la cinétique de photopolymérisation. Ces modes de polymérisation sont représentés dans le **Schéma 3**.

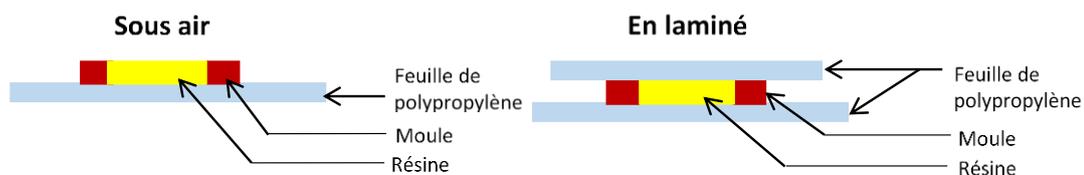


Schéma 3 : Principe des modes de polymérisations (laminé et sous air) pour des échantillons de 2mm d'épaisseur.

3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique de spectroscopie qui a été utilisée tout au long de cette thèse pour déterminer la composition de certains échantillons ainsi que la structure de plusieurs molécules. Cette technique de caractérisation se base sur l'exposition d'un composé à un champ magnétique externe afin d'étudier son environnement chimique⁵. En effet, plusieurs atomes peuvent se comporter comme des dipôles du fait que leur noyau atomique présente un certain moment magnétique (un spin non nul). Par l'application d'un champ magnétique externe, les spins des noyaux peuvent être alignés, ce dernier aura donc un niveau d'énergie plus élevé. Lors de la relaxation de l'état excité à l'état le plus stable, de l'énergie va être réémise sous forme d'impulsion avec une certaine fréquence qui sera mesurée. Cette fréquence est propre à un atome et à son environnement, permettant ainsi de déterminer la composition d'un échantillon.

3.1. RMN ^1H ^{13}C et ^{31}P

Durant cette thèse, les RMN du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P) ont été employées pour caractériser les composés synthétisés. Ces méthodes de RMN utilisent respectivement le proton, le carbone et le phosphore pour attribuer les déplacements chimiques des spectres. Lors des analyses RMN, les composés étaient généralement dissous dans le CDCl_3 , à l'exception des alcools menant aux composés FPO-1 et CPO-2 qui étaient dissous respectivement dans le DMSO-D_6 et dans le $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, afin d'obtenir des solutions avec une concentration de 14 mg.mL^{-1} . Les analyses ont été réalisées à température ambiante avec un spectromètre Variant Oxford 300 MHz pour les RMN ^1H et ^{31}P et avec un spectromètre Bruker Avance NEO 500 MHz pour les RMN ^{13}C et ^{31}P .

3.2. RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)

Afin de caractériser différents polymères obtenus en photopolymérisation, ainsi que les macro-coamorceurs synthétisés, la spectroscopie RMN DOSY a été employée. Cette technique est basée sur une série d'expérience de spin écho à gradient pulsé (PFG-STE) avec incrémentation de l'amplitude des impulsions de gradient. L'analyse de la décroissance exponentielle des signaux de RMN obtenue permet d'estimer directement le coefficient de diffusion D . La transformée de Fourier du signal de RMN et la transformée de Laplace inverse de la décroissance des signaux conduisent au spectre DOSY 2D sur lequel les déplacements chimiques (δ en ppm) sont situés sur l'axe horizontal, tandis que les logarithmes des coefficients de diffusion sont sur l'axe vertical (D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Toutes les taches appartenant à la même espèce sont alignées et les coefficients de diffusion peuvent être ainsi mesurés. Ce faisant, cette méthode de spectroscopie permet d'identifier et de différencier les espèces chimiques contenues dans un échantillon^{6,7}.

Toutes les analyses RMN DOSY ont été réalisées à l'Institut de Recherche Jean-Baptiste Donnet (IRJBD) en collaboration avec le Dr. Didier LE NOUEN. Ces caractérisations ont été effectuées avec un spectromètre Bruker Avance NEO 500 MHz. Pour toutes ces analyses, les composés étaient dissous dans le CDCl_3 avec une concentration de $30 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

4. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Afin de détecter les radicaux nitroxides du Flexibloc, la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) a été utilisée. Cette technique de caractérisation permet la détection d'espèces magnétiques avec des électrons non appairés sur leur couche de valence. Cette méthode se base sur un phénomène physique appelé effet Zeeman⁸. Cet effet désigne la séparation des niveaux d'énergie de Spin (S), lors de la soumission d'un composé à un champ magnétique externe H , en $2S+1$ états, chacun affecté d'un nombre quantique mS allant de $-S$ à $+S$. Par exemple, dans le cas d'une molécule portant un radical, c.-à-d. un électron non appairé, (donc avec $S=1/2$), deux états $mS = +1/2$ et $mS = -1/2$ vont être créés lorsque le composé sera soumis à un champ magnétique. L'énergie associée à ces deux états peut être calculée avec l'**Equation 4.1**. Des transitions entre ces deux états peuvent avoir lieu si l'énergie apportée au système est suffisante et donc correspond au ΔE entre les états mentionnés (**Equation 4.2**).

$$E = mS \cdot g \cdot \mu_B \cdot H \quad (1)$$

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H \quad (2)$$

Equation 4 : (1) Calcul de l'énergie associée à un état de spin, (2) calcul de la différence d'énergie entre deux états.

Avec E l'énergie d'un des états, mS la valeur du nombre quantique de spin, g le facteur de Landé dans le cas d'un électron libre, μ_B (parfois noté β) le magnéton de Bohr et H la valeur du champ magnétique à la condition de résonance.

Ainsi, en spectroscopie RPE un échantillon va être soumis à un champ magnétique stabilisé et à un rayonnement électromagnétique afin de déclencher les transitions entre les différents niveaux d'énergie créés. Ensuite, un détecteur va permettre de calculer le ΔE en mesurant la perte d'énergie suite à l'absorption de l'onde électromagnétique par l'échantillon. De plus, par cette méthode de spectroscopie, il est possible de suivre la consommation des radicaux au cours d'une réaction de polymérisation.

Les analyses RPE ont été réalisées avec un spectromètre X-Band (Bruker EMXplus), dans des tubes capillaires à température ambiante. Les spectres ont été simulés avec le logiciel WINSIM. Lors des suivis des réactions de photopolymérisation en RPE, les résines étaient irradiées avec une LED à 385nm de chez Thorlabs, et les cinétiques de polymérisation étaient évaluées en intégrant l'air du signal correspondant aux radicaux nitroxides.

5. Spectrométrie de masse

Afin de caractériser les photoamorceurs synthétisés, la spectrométrie de masse a été utilisée. Cette technique permet d'identifier les composés présents dans un échantillon et de déterminer précisément leurs masses molaires⁹. Cette méthode de spectroscopie se base sur la détection en phase gazeuse d'espèces chargées (des ions). Pour ce faire, l'échantillon à analyser va être soumis à une source d'ionisation et va donc émettre différents ions. Par la suite, les ions vont être identifiés et séparés en fonction de leur rapport de la masse sur la charge (m/z). Ainsi, il sera possible de déterminer les espèces présentes dans l'échantillon.

Lors de cette thèse, toutes les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées au spectropole de Marseille. Ces caractérisations ont été réalisées avec un spectromètre de masse SYNAPT G2 HDMS (Waters) équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique

(API) assistée pneumatiquement. Les échantillons ont été ionisés en mode électrospray positif dans les conditions suivantes : tension électrospray : 2.8 kV ; tension d'orifice : 20 V ; débit du gaz de nébulisation (azote) : 100 L/h. Lors de la préparation des échantillons, ces derniers étaient dissous dans 300 μL de dichlorométhane puis dilués au $1/10^3$ dans une solution de méthanol à 3mmol.L^{-1} d'acétate d'ammonium. Les solutions étaient ensuite introduites dans la source d'ionisation par infusion (pompe pousse-seringue Harvard Apparatus) à un débit de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$.

6. Suivi des polymérisations par caméra thermique

Les polymérisations thermiques photoinduites ont été suivies à l'aide d'une caméra thermique Fluke Ti500X. Cet équipement est particulièrement intéressant, car il permet de suivre aisément l'évolution de la température d'un échantillon en temps réel, tout en gardant une bonne précision, ainsi qu'une bonne reproductibilité.

Avec la caméra thermique, il a été possible d'enregistrer une vidéo de chaque expérience sur une clé USB. Différentes données ont ensuite été extraites de ces vidéos, telles que la température maximale atteinte dans une zone définie, ainsi que le temps nécessaire pour l'atteindre. A partir de ces données, les courbes de l'évolution de la température en fonction du temps ont pu être tracées. Un exemple de montage de suivi par caméra thermique est présenté dans la **Figure 1**.



Figure 1 : Montage expérimental de l'irradiation d'un échantillon par une LED à 850nm suivi par caméra thermique.

Deux sources d'irradiation ont principalement été utilisées pour réaliser les essais de polymérisation par voie photothermique : une LED à 850nm, d'une intensité d'irradiation de 1

$W.cm^{-2}$ et une LED à 810nm, avec une intensité d'irradiation de $9 W.cm^{-2}$. Pour ces deux montages, les échantillons étaient placés à 6cm de la source d'irradiation.

7. Impression 3D

Une imprimante 3D de type LCD, ANYCUBIC Photon S (**Figure 2**) a été utilisée pour obtenir les objets imprimés au cours de cette thèse. L'irradiation de la résine est effectuée par une LED à 405nm d'une irradiance de $0,8 mW/cm^2$. Un écran LCD 2K sert de masque pour permettre l'irradiation couche par couche de la résine. Les impressions sont réalisées avec une résolution XY de 0.047mm et une précision en Z de 0.00125mm.

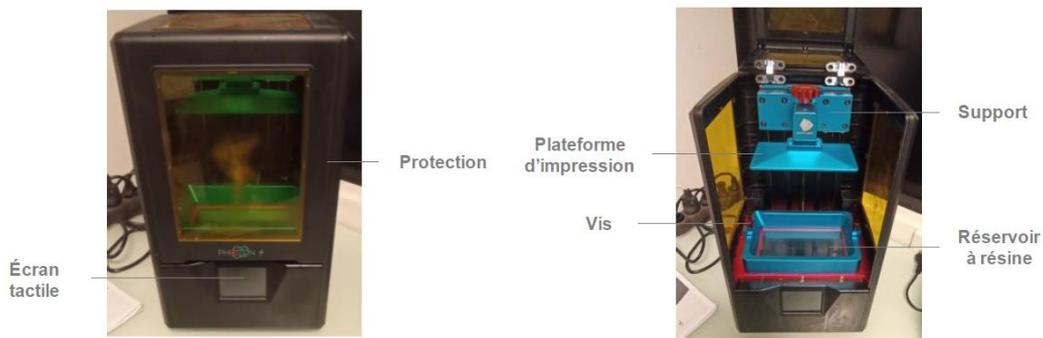


Figure 2 : imprimante 3D de type LCD, ANYCUBIC Photon S.

Les modèles 3D sont créés et coupés numériquement en fines couches bidimensionnelles à l'aide du logiciel ANYCUBIC Photon workshop (**Figure 3**).

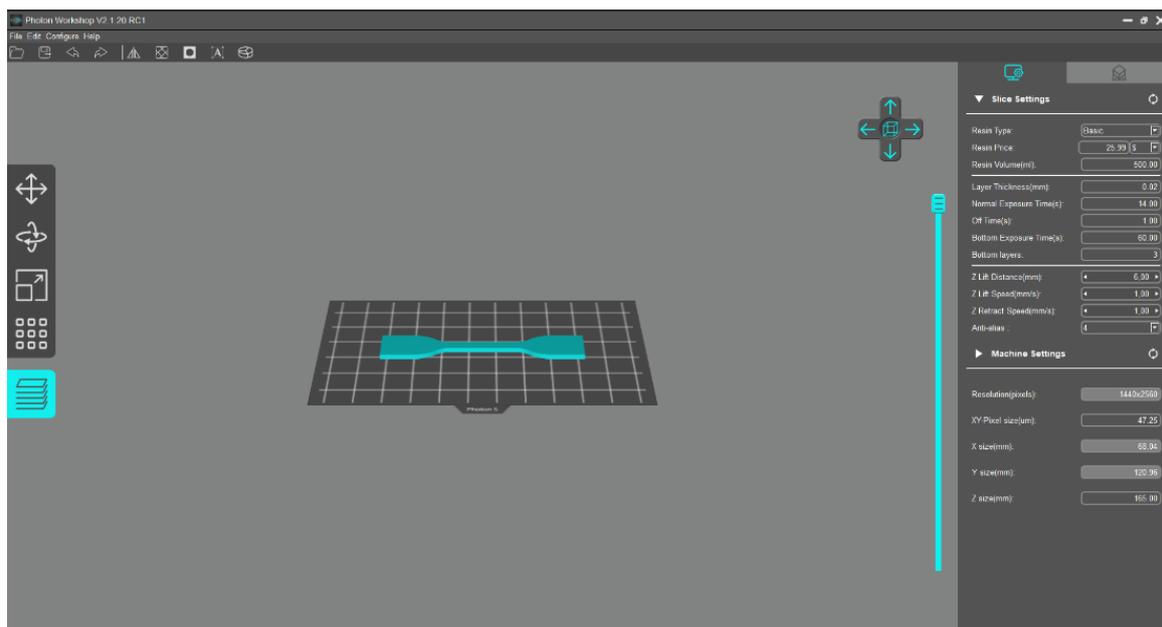


Figure 3 : Logiciel Photon Workshop utilisé pour le découpage et la modélisation des objets 3D.

En fin d'impression, le modèle obtenu était lavé à l'éthanol et un post-traitement sous une LED à 405nm était appliqué pendant 30 minutes afin de convertir un le monomère restant.

8. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique couramment utilisée pour caractériser les polymères. Cette méthode de caractérisation permet de séparer les (macro)molécules en fonction de leur volume hydrodynamique, c.-à-d., en fonction de leur masse molaire, de la conformation des chaînes polymères, de la rigidité intrinsèque des enchainements de monomères et de leurs affinités avec le solvant utilisé lors de l'analyse¹⁰. Lors d'une analyse SEC, l'échantillon est dissous dans un solvant, puis traverse une phase stationnaire macroporeuse où les différents constituants de l'échantillon seront retenus plus ou moins longtemps en fonction de leurs affinités avec la phase stationnaire. Cette méthode de caractérisation permet de déterminer la masse molaire moyenne en nombre (M_n), en masse (M_w), la masse molaire au pic (M_p) et la dispersité (\mathcal{D}) des chaînes polymères d'un échantillon.

Toutes les caractérisations SEC ont été réalisées à l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR) de Marseille. Les échantillons à analyser étaient dissous dans le THF afin d'obtenir des solutions à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. Toutes les analyses ont été réalisées en utilisant le THF comme solvant avec un débit de $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$. L'appareil utilisé pour ces caractérisations est un système

EcoSEC (Tosoh) équipé d'un détecteur UV (fixé à 254nm) et d'un détecteur RI (indice de réfraction). La phase stationnaire est constituée d'une précolonne PL Resipore (50x4,6mm) et de deux colonnes PL Resipor (250x4,6mm) thermostatées à 40°C.

9. Chromatographie liquide d'adsorption (LAC)

La chromatographie liquide d'adsorption (LAC) est une technique de caractérisation particulièrement intéressante dans le cas de l'étude des mélanges complexes de polymères¹¹. Elle est utilisée pour l'analyse des copolymères et pour mettre en évidence leur formation. Cette méthode de caractérisation permet de séparer les polymères constituant un échantillon en fonction de leurs polarités, donc en fonction des groupes fonctionnels portés par ces derniers, et non de leurs masses molaires. Par cette analyse, il est donc possible de déterminer si les (homo)polymères/monomères contenus dans un système réactif ont copolymérisé et si il reste d'éventuels résidus de synthèse ((homo)polymères n'ayant pas copolymérisé). Toutefois, il est nécessaire que les polymères analysés aient une masse suffisamment élevée, pour que celle-ci n'ait pas d'influence sur les résultats de l'analyse. Afin d'obtenir une séparation nette entre les différents constituants d'un échantillon, des gradients de solvant sont utilisés comme éluant. Généralement, le gradient de solvant utilisé part de 100% hexane à 100% THF pour décrocher les polymères de la phase stationnaire par affinité polaire croissante avec l'éluant. L'injection des échantillons à analyser se fait sur une colonne balayée par un solvant apolaire qui est l'hexane.

Lors de cette thèse, toutes les analyses ont été réalisées par le Groupement de Recherche de LACQ (GRL) d'Arkema. Pour effectuer ces caractérisations, l'éluant utilisé était un gradient de THF-Hexane. Les échantillons à analyser étaient dissous dans le THF afin d'obtenir une solution avec une concentration de 2 g.L⁻¹. Le débit était de 1 mL.min⁻¹. L'appareil utilisé pour ces caractérisations est un WATERS ALLIANCE e2695, équipé de détecteurs Agilent ELSD 380 (détecteur évaporatif à diffusion de lumière) et Waters 2487 Dual UV 254nm. La phase stationnaire était une colonne Waters SPHERISORB 5µm CN, (4.6*250 mm).

10. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique de caractérisation permettant d'étudier les propriétés thermodynamiques d'un échantillon. L'analyse DSC consiste à mesurer la quantité de chaleur nécessaire à apporter à un échantillon pour le maintenir à la même température qu'une référence lorsque les deux systèmes sont soumis à un même traitement thermique¹². Par cette méthode, il est possible de détecter les transformations physiques d'un échantillon, telles que les changements de phases, ainsi que les réactions de fusion ou de cristallisation et de déterminer à quelle température elles ont lieu. En effet, ces changements vont émettre plus ou moins de chaleur, entraînant une variation dans la quantité de chaleur à amener à l'échantillon pour le maintenir à la même température que la référence. Le principe de la DSC est représenté dans le **Schéma 4**.

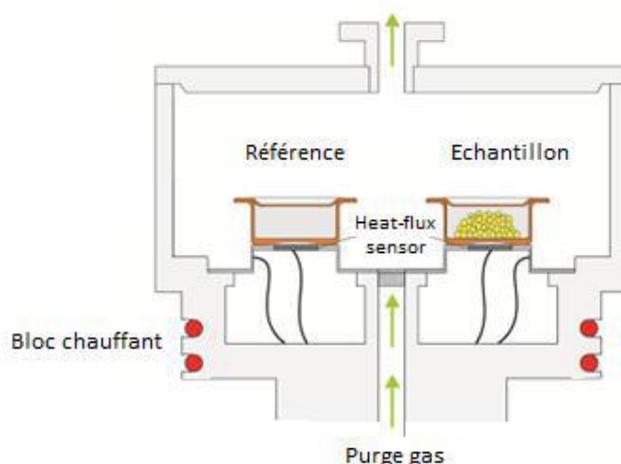


Schéma 4 : Principe de fonctionnement d'une DSC ; extrait de [13].

Lors de cette thèse, une Metler-Toledo DSC 1 a été utilisée pour déterminer les températures de transition vitreuses des différents échantillons. Ces derniers étaient placés dans des creusets en aluminium de 40 μL avec une vitesse de chauffe de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'azote constant de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 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. Toutes les courbes ont été exploitées à l'aide du logiciel STAR. La majorité des analyses ont été faites entre -90°C et 130°C .

11. Test de traction

Les tests de tractions sont des expériences destructives couramment utilisées en sciences des matériaux. Lors de ces caractérisations, un échantillon est placé entre deux mors d'une machine de traction et est étiré jusqu'à la rupture¹⁴. Ainsi, il est possible de remonter à différentes caractéristiques de l'échantillon, telles que son module de Young, l'allongement, ou encore la contrainte à la rupture.

Lors de cette thèse, un dynamomètre ZwickRoell couplé au logiciel textXpert III, a été utilisé pour réaliser ces tests de traction. L'écartement initial des mors était de 40mm et la vitesse d'écartement était de 10mm/min. Un capteur de 1kN était utilisé pour effectuer les mesures. Des éprouvettes ISO-527-2-5A ont été utilisées lors de ces essais. Avant de placer les éprouvettes dans les mors, leur largeur et leur épaisseur étaient mesurées.

12. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie qui permet de caractériser la morphologie de surface et, dans certains cas, les propriétés mécaniques de surface d'un échantillon, avec une résolution latérale de l'ordre du nanomètre. Cette méthode de caractérisation consiste à analyser la surface d'un échantillon point par point à l'aide d'une sonde locale, généralement appelée pointe. Ainsi, la mesure des propriétés de surface d'un matériau se base sur l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon¹⁵. Un AFM est donc composé d'une pointe placée sur un levier, d'une photodiode à cadran, d'un faisceau laser et d'un système piézoélectrique sur lequel se trouve l'échantillon (**Schéma 5**).

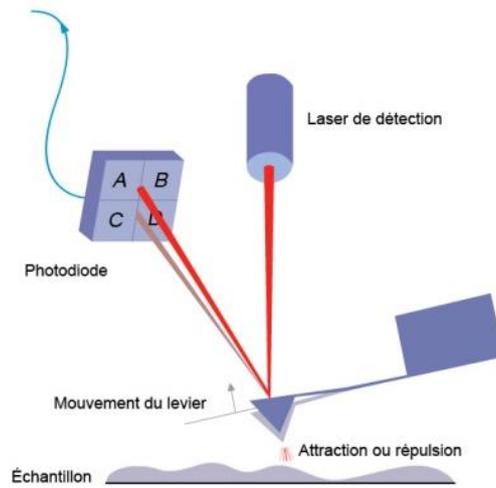


Schéma 5 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

Plusieurs modes de fonctionnement peuvent être employés lors des analyses AFM. Tout au long de ces travaux de thèse, le mode Peak-Force a été utilisé. Celui-ci permet de mesurer les forces s'exerçant sur la pointe, lors de son approche de la surface, mais aussi lors de son retrait (Schéma 6). Plusieurs forces vont donc être mesurées (Schéma 6A) : A) la force à l'approche, B) la force de répulsion de la surface sur la pointe, C) la force au contact, D) la force attractive de la surface sur la pointe, E) la force au retrait.

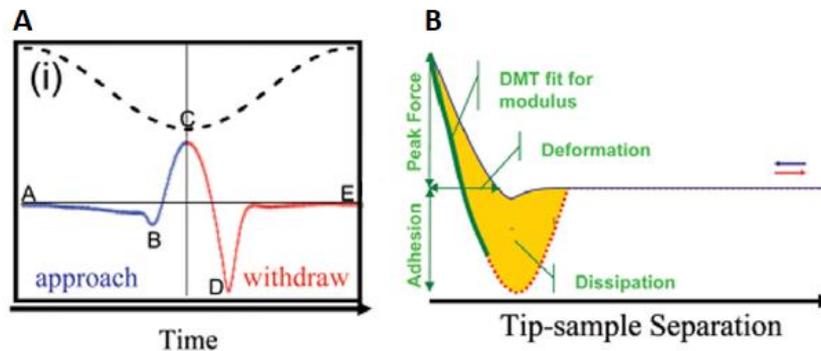


Schéma 6 : A) Forces obtenues lors de l'approche de la pointe en bleu et lors du retrait de la pointe en rouge ; B) Différentes caractérisations obtenues à partir des courbes ; image extrait de [16].

Ainsi, le mode Peak-Force permet d'obtenir des informations sur la topographie, l'adhésion, le module de Young ou encore la déformation, à partir des courbes à l'approche et au retrait (Schéma 6B). La pente observée permet de déterminer le module de Young d'après le modèle Derjaguin, Muller et Toporov (DMT)¹⁶ (Equation 5).

$$F_{tip} - F_{adh} = \frac{3}{4} E^* \times \sqrt{R(d - d_0)^3}$$

Equation 5 : modèle Derjaguin, Muller et Toporov.

Avec F_{tip} la force de la pointe (en N), F_{adh} la force d'adhésion (en N), E^* le module réduit (en Pa), R le rayon de la pointe (μm), $d - d_0$ la déformation de l'échantillon (en nm).

Lors de cette thèse, avant de réaliser les analyses AFM les échantillons étaient préparés en microtomie afin d'obtenir une surface lisse et de pouvoir analyser la morphologie de l'échantillon sans impureté. Ces préparations étaient réalisées avec un microtome Leica EM UC7.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un AFM multimode Brüker-Nano, en mode Peak-Force QNM (Quantitative Nano Mechanics) muni d'une pointe ScanAsyst-Air, avec une constante de raideur de $0,4 \text{ N.m}^{-1}$. Les images ont été récupérées à l'aide du logiciel logiciel Nanoscope v9. Les images sont prises à température ambiante et sont représentatives d'au moins trois zones différentes de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. Par la suite, les images ont été traitées à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis v2, et la dimension des domaines a été évaluée à l'aide de l'outil « section » du logiciel.

Une partie des analyses AFM ont été réalisées par les partenaires de l'IPREM. Pour ces caractérisations, le mode opératoire, l'AFM utilisé, ainsi que les pointes, sont identiques à ce qui a été décrit précédemment.

13. Diffusion des rayons X aux petits angles

Une autre méthode permettant de caractériser la nanostructure d'un échantillon est la diffusion des rayons X aux petits angles (en anglais : Small Angle X-ray Scattering : SAXS). Cette technique permet d'étudier les propriétés structurales des matériaux pour des échelles de tailles comprises entre 1nm et 100nm^{17,18}. Lors d'une analyse SAXS, un échantillon est exposé à des rayons X qui seront plus ou moins diffractés en fonction des structures rencontrées. Par la suite, l'intensité des rayons transmis au travers de l'échantillon sera mesurée en fonction de l'angle de diffusion (entre 0° et 5° par rapport au faisceau initial en SAXS), résultant en un diagramme de diffusion. A partir de ce diagramme, il est possible de remonter aux dimensions caractéristiques (d) des structures constituant l'échantillon à l'aide de la loi de Bragg (**Equation 6.1**). Dans le cadre de cette thèse, les spectres de diffusion sont tracés de la façon suivante : l'intensité diffusée I , (en unité arbitraire) est tracée en fonction de q (\AA^{-1}) le vecteur de diffusion,

celui-ci étant défini par l'Equation 6.2. En utilisant q , il est possible de calculer d avec l'Equation 6.3. Le principe de la SAXS est représenté dans le Schéma 7.

$$2d \sin(\theta) = \lambda \quad (1)$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2)$$

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (3)$$

Equation 6 : (1) Loi de Bragg, (2) calcul du vecteur de diffusion, (3) calcul des dimensions d à partir du vecteur de diffusion.

Avec d la dimension caractéristique des structures, θ la valeur du demi angle de déviation, λ la longueur d'onde des rayons X et q la valeur du vecteur de diffusion.

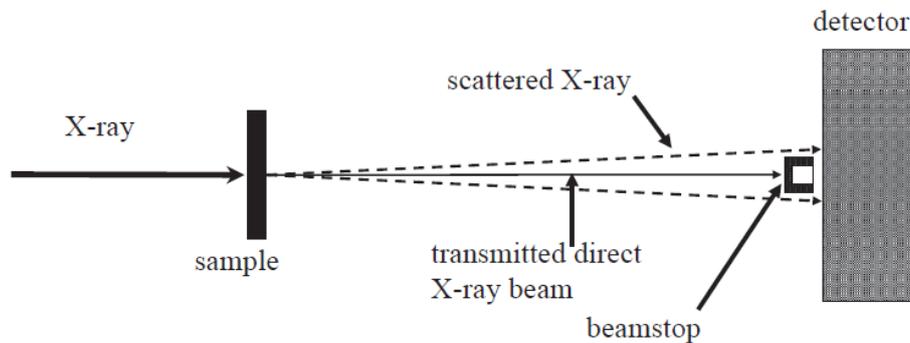


Schéma 7 : Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles ; extrait de [17].

Toutes les analyses SAXS réalisées lors de cette thèse ont été effectuées au synchrotron SOLEIL de Paris (Saclay) par le partenaire de l'IPREM sur la ligne de lumière SWING. La longueur d'onde des rayons X était de $1,77 \text{ \AA}$, avec une distance échantillon-détecteur de $6,598\text{m}$. Les mesures ont été réalisées à température ambiante, sans plus de préparation des échantillons.

14. Références

- (1) Chen, Z.; Dinh, H. N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*; SpringerBriefs in Energy; Springer New York: New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>.
- (2) Berthomieu, C.; Hienerwadel, R. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Photosynth. Res.* **2009**, *101* (2–3), 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.
- (3) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527648245>.
- (4) Zhang, C.; Maric, M. Synthesis of Stimuli-Responsive, Water-Soluble Poly[2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate/Styrene] Statistical Copolymers by Nitroxide Mediated Polymerization. *Polymers* **2011**, *3* (3), 1398–1422. <https://doi.org/10.3390/polym3031398>.
- (5) Diehl, B. Principles in NMR Spectroscopy. In *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*; Elsevier, 2008; pp 1–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53173-5.00001-9>.
- (6) Groves, P. Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) as Applied to Polymers. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (44), 6700–6708. <https://doi.org/10.1039/C7PY01577A>.
- (7) Bakkour, Y.; Darcos, V.; Li, S.; Coudane, J. Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) as a Powerful Tool for Amphiphilic Block Copolymer Characterization and for Critical Micelle Concentration (CMC) Determination. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (8), 2006. <https://doi.org/10.1039/c2py20054f>.
- (8) *Advanced ESR Methods in Polymer Research*; Schlick, S., Ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2006.
- (9) Menet, M.-C. Principes de la spectrométrie de masse. *Rev. Francoph. Lab.* **2011**, *2011* (437), 41–53. [https://doi.org/10.1016/S1773-035X\(11\)71211-4](https://doi.org/10.1016/S1773-035X(11)71211-4).
- (10) Barth, H. G.; Boyes, B. E.; Jackson, C. Size Exclusion Chromatography.
- (11) Rollet, M. Caractérisation de Copolymères à Blocs à base de Poly(oxyde d'éthylène) et de Polystyrène par des Techniques de Chromatographie Liquide Avancées, 2015.

- (12) Richardson, M. J. Thermal Analysis. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Elsevier, 1989; pp 867–901. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00036-7>.
- (13) Faraj, J. Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 66), Unpublished, 2016. <http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.2.27918.36163> (accessed 2023-08-11).
- (14) Hart, E. W. Theory of the Tensile Test. *Acta Metall.* **1967**, *15* (2), 351–355. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(67\)90211-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(67)90211-8).
- (15) J. Roa, J.; Oncins, G.; Diaz, J.; Sanz, F.; Segarra, M. Calculation of Young's Modulus Value by Means of AFM. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2011**, *5* (1), 27–36. <https://doi.org/10.2174/187221011794474985>.
- (16) Bede Pittenger; Erina, N.; Chanmin Su. Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM. **2010**. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4463.8246>.
- (17) Fukuyama, K.; Hatakeyama, Y. Small-Angle X-Ray Scattering. In *Materials Science and Engineering of Carbon*; Elsevier, 2016; pp 27–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00003-9>.
- (18) Boldon, L.; Laliberte, F.; Liu, L. Review of the Fundamental Theories behind Small Angle X-Ray Scattering, Molecular Dynamics Simulations, and Relevant Integrated Application. *Nano Rev.* **2015**, *6* (1), 25661. <https://doi.org/10.3402/nano.v6.25661>.