



Institut de Chimie Radicalaire – UMR 7273

École Doctorale des Sciences Chimiques de Marseille ED250

## THÈSE

Présentée et soutenue le 15 février 2019 par :

**Ségolène VILLOTTE**

En vue d'obtenir le grade de  
Docteur de l'Université d'Aix-Marseille, Mention Sciences

### **Synthèse et étude de photoamorceurs originaux pour la synthèse de polymères en 3D.**

Directeur de thèse : Dr. Frédéric DUMUR  
Co-directeur de thèse : Dr. Didier GIGMES

Devant un jury composé de :

<b>Françoise CHUBURU</b>	Professeur, Université de Champagne-Ardenne	<i>Rapporteur</i>
<b>Véronique PATINEC</b>	Maître de Conférences, Université de Bretagne Occidentale	<i>Rapporteur</i>
<b>Odile FICHET</b>	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	<i>Examineur</i>
<b>Jacques LALEVÉE</b>	Professeur, Université de Haute-Alsace	<i>Examineur</i>
<b>Frédéric DUMUR</b>	Maître de Conférences, Université d'Aix-Marseille	<i>Directeur de thèse</i>
<b>Didier GIGMES</b>	Directeur de Recherche, Université d'Aix-Marseille	<i>Co-directeur de thèse</i>







# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury Odile FICHET, Françoise CHUBURU et Véronique PATINEC pour avoir pris le temps et mis leur expertise afin d'évaluer ce travail de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Frédéric DUMUR, mon directeur de thèse, et Didier GIGMES, mon co-directeur. Fred et Didier, je vous remercie pour tout ce que j'ai appris grâce à vous pendant ces trois ans. Je vous remercie également pour tous vos encouragements, vos conseils et pour tout le temps que vous m'avez consacré. Merci de m'avoir donné ma chance, j'ai appris tellement, et pas seulement sur la polymérisation. Je tiens également à remercier tout particulièrement Yohann GUILLANEUF et Jean-Louis CLÉMENT pour vos conseils très précieux et pour votre aide.

Je remercie également et témoigne toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces trois années de thèse :

Jacques LALEVÉE, Mariem BOUZRATI-ZERRELLI et Aude-Héloïse BONARDI. Jacques, je suis très reconnaissante d'avoir eu l'opportunité de travailler avec vous. Merci pour vos si bons conseils et pour m'avoir si bien aiguillée au cours de ces trois ans. Merci également de m'avoir accueillie et formée pendant trois semaines au sein de votre laboratoire. Mariem et Aude-Héloïse, merci pour tout le temps que vous avez consacré à l'étude de ces molécules.

Le directeur de l'école doctorale des Sciences Chimiques Thierry CONSTANTIEUX ainsi que Corinne ESQUIVA CRIADO pour leur accompagnement tout le long de la thèse et la qualité des formations qui sont proposées.

La responsable RMN Roseline ROSAS et les responsables de la spectrométrie de masse Valérie MONNIER et Christophe CHENDO pour le temps qu'ils m'ont consacré tout au long de cette période.

Tous les membres de l'équipe CROPS Marion ROLLET, Trang PHAN, Cathy LEFAY, Sébastien MARIA, Kamel MABROUK, Laurent AUTISSIER, Anthony KERMAGORET, Thomas TRIMAILLE et Malek NECHAB pour leurs accueils chaleureux et leurs coopérations professionnelles tout au long de ces trois ans.

Anna LIN, Jean-Claude HONORÉ, Marine BONNEVIDE et Soihoulata ABOUDOU avec qui j'ai eu le plaisir de passer ces trois années.

Tous les anciens doctorants et post-doctorants Alexander ZOLLER, Kawtar MOUHAT, Nicolas ZIVIC, Adèle FERRAND, Chloé MOLLET, Daniel RAKOTONIRINA, Avner SIMEONI, Gwenaëlle BONZI, Christophe GOMES, Cédric YSACO, Elisabetta FEDELI, Marion VERDONI et David RAYEROUX qui m'ont connue alors que j'étais encore jeune et innocente.

Tous les doctorants et post-doctorants qui sont actuellement au CROPS, Kevin LAUNAY, Damien BRUNEL, Guillaume NORBENT, Corentin PIGOT, Sébastien ISSA, Amine KRIAT, Noémie GIL, Kaouthar OUDOUA, Slim HDIOUECH, Hien THE HO et Vincent PERTICI pour tous ces moments passés au sein du labo et en dehors.

Mes amis de longue date, qui m'ont toujours encouragée, appelée, textotée et dont certains sont venus me rendre visite à Marseille. Un grand merci tout particulier à Sandra avec qui j'ai découvert les joies de Carro et des Gorges du Verdon.

Je tiens, pour finir, à remercier mes parents, mon frère François et mes deux soeurs Annabelle et Marguerite, membres actifs du clan des moutardeurs, ainsi que ma belle-soeur Aurélie, vous tous sur qui j'ai toujours pu compter pendant ces trois ans. L'aboutissement de toutes ces années d'études n'aurait jamais pu être possible sans vous, votre générosité et votre soutien. Je ne vous remercierai jamais assez. Je tiens aussi à remercier mon neveu même si, à trois mois, il n'avait pas bien compris que la polymérisation contrôlée par les nitroxydes, ce n'était pas une histoire pour s'endormir.

# Production scientifique

## Publications acceptées des revues indexées à comité de lecture

- A Novel Naphthalimide Scaffold Based Iodonium Salt as a One-Component Photoacid/Photoinitiator for Cationic and Radical Polymerization under LED Exposure; Zivic, N.; Bouzrati-Zerelli, M.; Villotte, S.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Dumur, F.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J., *Polymer Chemistry* **2016**, 7 (37), 5873–5879.

- A Novel Class of Photoinitiators with a Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Property; Bouzrati-Zerelli, M.; Noirbent, G.; Goubard, F.; Bui, T.-T.; Villotte, S.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Dumur, F.; Lalevée, J., *New Journal of Chemistry* **2018**, 42 (10), 8261–8270.

## Communication orale :

### Dans des congrès internationaux

- Synthesis and study of iodonium based photoinitiator: Application to 3D printing. **Ségolène Villotte**, Mariem Bouzrati-Zerelli, Frédéric Dumur, Didier Gimes, Jacques Lalevée, *Communication orale au 16<sup>ème</sup> congrès de la fédération européenne des polymères, Lyon, France, 2-7 juillet 2017.*

### Dans des congrès nationaux

- Synthesis and study of iodonium based photoinitiator: Application to 3D printing. **Ségolène Villotte**, Mariem Bouzrati-Zerelli, Frédéric Dumur, Didier Gimes, Jacques Lalevée, *Communication orale aux 45<sup>ème</sup> polymères, Gravelines, France, 1-6 octobre 2017.*

## Communication par affiche :

### Dans des congrès internationaux

- Iodonium based photoinitiators: Towards simplified photocurable formulations.

**Ségolène Villotte**, Mariem Bouzrati-Zerelli, Frédéric Dumur, Didier Gignes, Jacques Lalevée, *Communication par affiche à la 17<sup>ème</sup> conférence des polymères et de la chimie organique, Palavas-Les-Flots, 3-7 juin 2018.*

### Dans des congrès nationaux

- Synthesis and study of photoinitiators bearing iodonium salts: Application to 3D printing.

**Ségolène Villotte**, Frédéric Dumur, Didier Gignes, Jacques Lalevée, *Communication par affiche au 45<sup>ème</sup> colloque du groupe français des polymères, Marseille, France, 15-18 octobre 2018.*

- Synthesis and study of iodonium based photoinitiator: Application to 3D printing.

**Ségolène Villotte**, Mariem Bouzrati-Zerelli, Frédéric Dumur, Didier Gignes, Jacques Lalevée, *Communication par affiche aux 7<sup>ème</sup> Marseille, Marseille, France, 25-26 avril 2017.*

# Liste des abréviations

3D	Tridimensionnel.	BisGMA	Bisphenol A-Glycidylmethacrylate: Diméthacrylate de bisphénylglycidyle A.
4-dppba	4-(diphenylphosphino)benzoic acid: acide 4-(diphénylphosphino)benzoïque.	bpy	2,2'-bipyridyl.
4NNTMA	4- <i>N-N</i> -triméthylaniline.	C	Concentration en mol.L <sup>-1</sup> .
A	Absorbance.	Cf	Taux de conversion du groupement fonctionnel caractéristique du monomère formant la résine photopolymérisable.
A1	Résine méthacrylate commerciale de composition confidentielle.	CI	Conversion Interne.
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styène.	CIS	Conversion Intersystème.
Add	Additif.	CTC	Complexe de Transfert de Charge.
AIBN	Azobisisobutyronitrile	Δ	Chauffage.
APT	Attached proton test	DA	Donneur-Accepteur.
ATRA	Addition Transfer Radical Atome : réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome	DH	Donneur d'hydrogène.
a.u.	Arbitrary unit: Unité arbitraire.	DKPP	Diketopyrrolopyrrole: dicétopyrrolopyrrole.
BDE	Bond dissociation energy: Énergie de dissociation d'une liaison.	DVE-3	Divinyl éther de triéthylène glycol

$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire.	l	Longueur de la cuve en cm.
EDB	Ethyl diméthylaminobenzoate.	Io	Intensité incidente.
EPOX	(3,4-epoxycyclohexane)méthyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate.	Iod	Iodonium
ESI	Electrospray ionization	$\lambda$	Longueur d'onde.
eV	Électron volt.	LED	Light-Emitting Diode: Diode électroluminescente.
F	Fluorescence.	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital: Orbitale la plus basse vacante.
FDM	Fused Deposition Modelling: Dépôt de matière fondue.	M	Mole par litre.
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectrometry : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	mm	Millimètre.
G	Gauss.	<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -chloroperbenzoic acid : acide <i>méta</i> -chloroperbenzoïque.
h	Constante de Planck.	MDEA	<i>N</i> -Méthyldiéthanolamine.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital: Orbitale la plus haute occupée.	Napht	Naphthalimide: Naphtalimide.
HRMS	High-resolution mass spectrometry: spectrométrie de masse haute résolution	NBS	<i>N</i> -BromoSuccinimide.
I	Intensité.	nm	Nanomètre

NMP	Nitroxide Mediated Polymerization: Polymérisation contrôlée par les nitroxydes.	PP	Polypropylène.
NMP2	Nitroxide Mediated PhotoPolymerization: Photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes.	ppm	parties par million
NMR	Nuclear magnetic resonance : Résonance magnétique nucléaire	pH	Potentiel hydrogène
NVK	<i>N</i> -vinylcarbazole.	RPE	Résonance Paramagnétique Électronique.
$\Phi$	Rendement quantique.	S <sub>0</sub>	État fondamental singulet.
P	Phosphorescence.	S <sub>n</sub>	État excité d'ordre n.
NP	Non polymérisé.	SC938	SpeedCure 938.
PA	Photoamorceur.	$\tau(t)$	taux de conversion à un instant t.
PS	Photosensibilisateur.	t	temps.
PLA	Polylactic acid : Polyacide Lactique.	T <sub>1</sub>	État triplet d'ordre 1.
PMEDTA	- Pentaméthyl-diéthylène-triamine.	ta	température ambiante.
phen	1,10-phénantroline.	TC	Transfert de Charge.
ppy	2-phénylpyridine.	TEGDMA	Triéthylène glycol diméthacrylate: diméthacrylate de triéthylène glycol.
R*	Espèces réactives	THF	Tétrahydrofurane.
RDRP	Reversible Deactivation Radical Polymerization: Polymérisation radicalaire par désactivation réversible.	TMPTA	Triméthylolpropane triacrylate: triacrylate de triméthylolpropane.
Rdt	Rendement.	TMS	(Triméthylsilyl)Silane.

TPO	Oxyde de phosphine de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl).	UV	Ultra-Violet.
TFSI	<i>bis</i> (trifluorométhane)sulfonimide.	$\nu$	Fréquence de l'onde électromagnétique.
TfO <sup>-</sup>	Anion trifluorométhanesulfonate.	w/w	weight / weight : proportion masse/masse.
TfOH	Acide trifluorométhanesulfonique.		

# Table des matières

<b><u>Introduction</u></b> .....	1
<b><u>Chapitre 1 : Étude bibliographique</u></b> .....	7
1. Réactivités des photoamorceurs. ....	10
1.1 Excitation des photoamorceurs.....	10
1.2 Désexcitation et espèces réactives .....	12
2. Amorçage de la photopolymérisation.....	13
2.1 Mécanisme de type I.....	14
2.2 Mécanisme de type II. ....	16
3. Photoamorçage dans le visible .....	22
3.1 Mécanisme général .....	23
3.2 Complexes organométalliques.....	24
3.3 Photoamorceurs organiques.....	27
4. Modulation des propriétés des polymères .....	30
4.1 Modification de surface par NMP2 .....	32
4.2 Usage de monomères polyfonctionnels avec l'écriture laser .....	35
5. Objectifs de la thèse.....	37
5.1 Synthèse de photoamorceur portant un motif sel d'iodonium.....	37
5.2 Étude du réamorçage grâce à la NMP2 .....	40
5.3 Caractéristiques des tests de photopolymérisation. ....	41
6. Bibliographie .....	47
<b><u>Chapitre 2 : Synthèse de photoamorceurs dérivés de sels d'iodonium</u></b> .....	51
1. Généralités sur le chromophore naphthalimide .....	53
2. Synthèses et études de différents naphthalimides iodés. ....	56
2.1 Synthèse des naphthalimides iodés.....	57
2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	60
2.3 Résultats en photopolymérisation.....	62

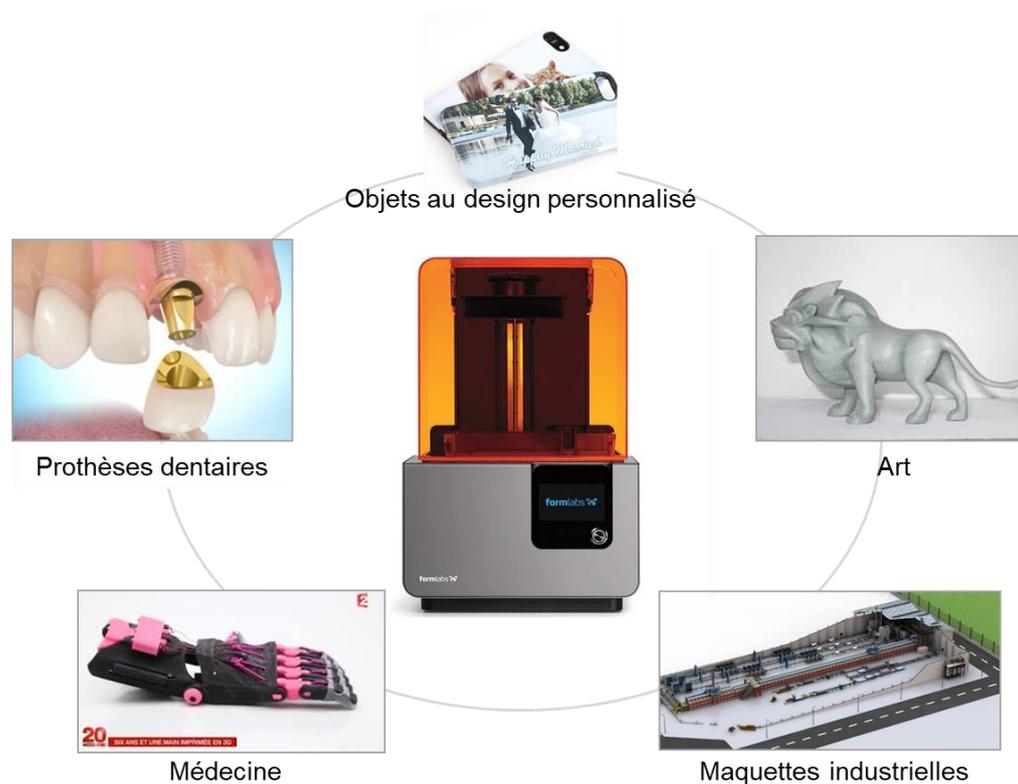
3.	Étude de la réactivité des sels d'iodonium portant un chromophore naphthalimide. ..	72
3.1	Synthèse des sels d'iodonium TfO <sup>-</sup> et PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .....	72
3.2	Photopolymérisation radicalaire d'une résine méthacrylate réactive .....	74
4.	Étude de la réactivité des sels d'iodonium en photopolymérisation cationique.....	80
4.1	Synthèse des sels d'iodonium chloré, TFSI et SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .....	82
4.2	Spectroscopie UV-visible .....	84
4.3	Résultats en photopolymérisation cationique .....	85
4.4	Études mécanistiques.....	88
5.	Complexes de transfert de charge.....	91
5.1	Généralités sur les complexes de transfert de charge .....	91
5.2	Spectroscopie UV-Visible .....	93
5.3	Résultats en photopolymérisation.....	94
5.4	Influence de l'ajout du dioxyde de titane .....	99
5.5	Synthèse de polymère en 3D à 405 nm. ....	101
6.	Conclusion .....	104
7.	Bibliographie .....	106
	<b><u>Chapitre 3 : Modulations des propriétés de polymères tridimensionnels</u></b> .....	109
1.	Généralité sur la NMP2 .....	111
2.	Étude de la réactivité de l'alcoxyamine sous l'irradiation de LEDs .....	113
2.1	Synthèse de l'alcoxyamine .....	113
2.2	Spectroscopie UV-visible .....	115
2.3	Résultats en photopolymérisation.....	117
3.	Tests d'écriture laser.....	126
3.1	Tests préliminaires.....	126
3.2	Tests de réamorçage .....	129
4.	Conclusion .....	136
5.	Bibliographie .....	137
	<b><u>Conclusion générale</u></b> .....	139

<b><u>Experimental section</u></b> .....	143
1. Experimental procedures for the synthesis of the photoinitiators .....	145
1.1 General procedure.....	145
1.2 Synthesis of the naphthalimide derivative.....	145
1.3 Synthesis of the alcoxyamine .....	151
2. UV-visible absorption spectroscopy.....	152
3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy .....	153
3.1 Instrument.....	154
3.2 Samples preparation .....	154
3.3 Results interpretation.....	155
4. 3D writing experiments .....	155
5. Computational procedure .....	155



# Introduction

L'impression tridimensionnelle connue sous le nom impression 3D est une technologie en plein essor. Elle est maintenant compatible avec des matériaux organiques ou inorganiques tels que des plastiques (polyacide lactique (PLA), polyacronitrile butadiène styrène (ABS), polypropylène (PP), résine acrylique...); des métaux tels que l'aluminium, le fer, le titane ou l'or ou encore des céramiques. Grâce à l'impression 3D, il est désormais possible de préparer facilement des objets avec des formes complexes et des propriétés uniques (figure I.1).



*Figure I.1 : Exemples d'application de l'impression 3D.*

La première imprimante 3D, développée par Charles W. Hull en 1986, utilisait un moule et la stéréolithographie, qui permet de former des objets en 3D à partir d'un modèle numérique, pour fabriquer un objet donné.<sup>1</sup>

Il existe trois types d'imprimantes 3D. L'impression 3D en dépôt de matière fondue (FDM : *Fuse Deposition Modelling*) utilise des rubans de polymères préformés qui sont chauffés pour être fondus et ensuite déposés par une buse sur un plateau chaud selon des coordonnées précises. Cette technique présente plusieurs inconvénients. Les températures de la buse et du plateau peuvent atteindre des valeurs très importantes. Des composés organiques volatiles potentiellement toxiques peuvent alors être émis. Par ailleurs, la gamme de polymères utilisés est restreinte au ruban de polymères commerciaux. En effet, les rubans utilisables doivent avoir des caractéristiques (diamètre, température de fusion, adhérence sur le plateau...) déterminées.

Une autre technique d'impression 3D est basée sur la stéréolithographie. Dans ce cas, une résine de monomères liquide contenant un photoamorceur est irradiée géo-sélectivement par une diode électroluminescente (*LED : light-emitting diode*). Le polymère formé adhère à une plateforme mobile, puis celle-ci monte au fur et à mesure de la formation de l'objet. Une fois l'étape de polymérisation terminée, l'objet est décroché de la plateforme et lavé conduisant à un objet avec la forme souhaitée (figure I.2).

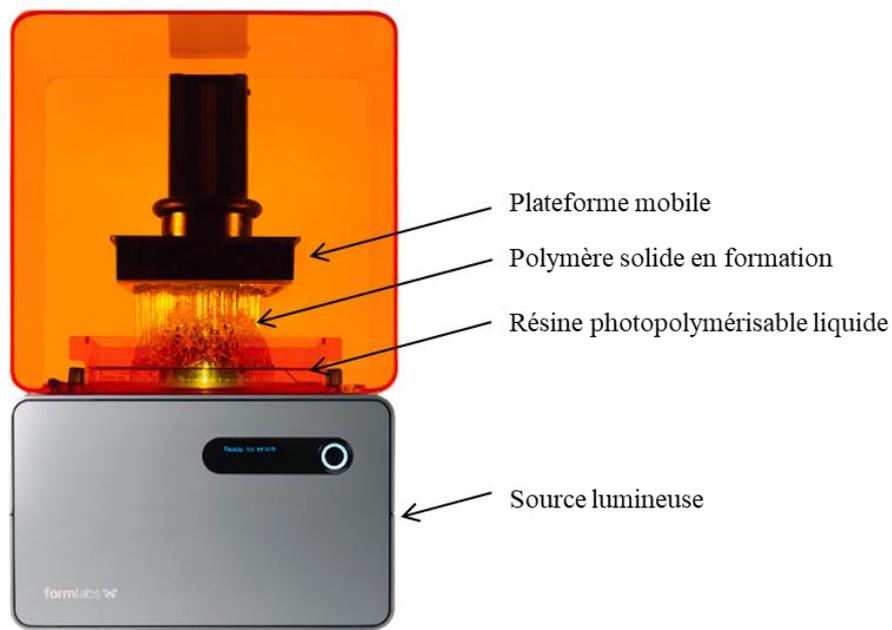


Figure I.2 : Imprimante 3D.

Comme pour la stéréolithographie, l'impression 3D par jet d'encre repose également sur un processus de photopolymérisation, et est relativement similaire à l'impression classique sur papier jet d'encre. Au lieu de projeter des gouttes d'encre sur le papier, les imprimantes 3D InkJet jettent des couches de résines photosensibles liquides sur un plateau de fabrication et les polymérisent avec de la lumière UV. Comme pour la stéréolithographie, le processus se répète jusqu'à ce que l'objet 3D ou le prototype ait été construit.

La photopolymérisation présente de nombreux avantages et semble particulièrement adaptée à l'impression 3D. La vitesse de polymérisation peut être particulièrement rapide, de l'ordre de la minute. Par ailleurs, le processus se produit à température ambiante et la formulation est souvent sans solvant, limitant l'émission de composés organiques volatils. Enfin, cette technique présente un très bon contrôle spatial et temporel. La polymérisation n'a lieu que dans la zone d'irradiation pendant la période d'irradiation.<sup>2</sup> Ainsi en irradiant sélectivement une résine liquide, un objet, avec la forme désirée, peut être obtenu.

Cette technologie est donc particulièrement prometteuse, mais se heurte encore à deux problèmes majeurs. Peu de systèmes photoamorçants sont efficaces sous irradiation dans le visible. En effet, la majorité des photoamorçeurs commerciaux sont efficaces dans le domaine ultra-violet (UV). Cependant, la dangerosité des ondes lumineuses, ainsi que le coût et la toxicité des sources lumineuses UV rendent ces molécules peu attractives. Depuis quelques années, on observe l'émergence de nouvelles sources lumineuses émettant dans le visible incluant des LEDs et des lasers. Dans le cas des imprimantes 3D, la plupart des imprimantes fonctionnent avec des LEDs centrées à 405 nm pour irradier la résine pour deux raisons principales :

- Les LEDs centrées à 405 nm sont parmi les moins onéreuses du marché.
- 405 nm est dans le domaine visible proche UV et certains photoamorçeurs commerciaux sont toujours efficaces à cette longueur d'onde.

D'autre part, à l'heure actuelle, en impression 3D, la préparation d'objets constitués de plusieurs types de polymères liés de manière covalente reste difficile. En effet, il serait très attractif de pouvoir produire un premier objet imprimé et de moduler ses propriétés de surface, par exemple, en y greffant un second polymère lié via des liaisons covalentes. La présence de liaisons covalentes entre les couches permettrait d'élaborer des matériaux

avec une certaine robustesse limitant, par exemple, les phénomènes de délamination entre celles-ci.

C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit mon sujet de thèse, fondé sur un travail de thèse poursuivant deux objectifs :

- d'une part synthétiser et tester des systèmes de photoamorceurs réactifs à 405 nm afin de pouvoir synthétiser des objets 3D ;
- d'autre part, développer une méthodologie permettant d'introduire les caractéristiques des processus de polymérisation vivante en impression 3D.

- (1) Hull, C. W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. 4.573.330, December 19, 1989.
- (2) Decker, C. Photoinitiated Crosslinking Polymerisation. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21* (4), 593–650.



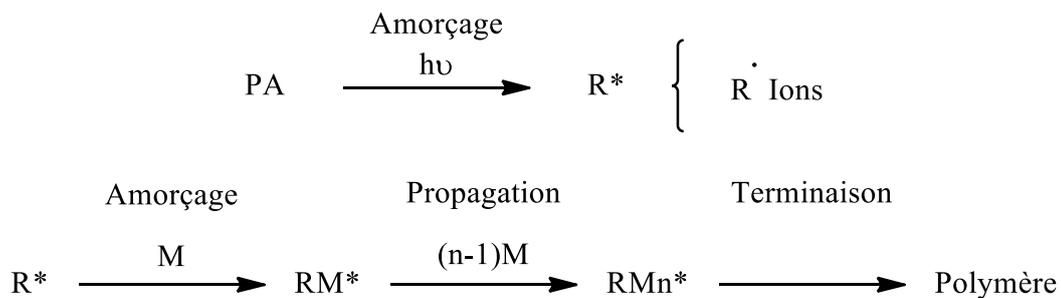
# Chapitre 1 : Étude bibliographique

1.	Réactivités des photoamorceurs.....	10
1.1	Excitation des photoamorceurs .....	10
1.2	Désexcitation et espèces réactives .....	12
2.	Amorçage de la photopolymérisation .....	13
2.1	Mécanisme de type I. ....	14
2.2	Mécanisme de type II.....	16
3.	Photoamorçage dans le visible.....	22
3.1	Mécanisme général .....	23
3.2	Complexes organométalliques .....	24
3.3	Photoamorceurs organiques .....	27
4.	Modulation des propriétés des polymères.....	30
4.1	Modification de surface par NMP2.....	32
4.2	Usage de monomères polyfonctionnels avec l'écriture laser.....	35
5.	Objectifs de la thèse .....	37
5.1	Synthèse de photoamorceur portant un motif sel d'iodonium .....	37
5.2	Étude du réamorçage grâce à la NMP2.....	40
5.3	Caractéristiques des tests de photopolymérisation.....	41
6.	Bibliographie.....	47

L'objectif de ce chapitre est de situer le sujet de recherche par rapport à l'état de l'art. Dans un premier temps, les processus susceptibles de se produire lorsqu'un photoamorceur ou un système photoamorceur est soumis à un rayonnement lumineux seront précisés. Dans un second temps, les principaux mécanismes permettant la formation des espèces actives (*i.e.* capables d'amorcer une réaction de polymérisation) seront décrits. Dans un troisième temps, les principaux inconvénients des systèmes actuels seront discutés. Enfin, nous décrirons nos axes de recherches afin d'apporter une solution à une partie de ces problématiques.



La photopolymérisation permet d'obtenir un matériau solide à partir de la polymérisation d'un monomère ou d'un mélange de monomères soumis à une irradiation lumineuse. Ce processus est constituée de trois étapes : L'amorçage, la propagation et la terminaison (schéma 1.1).



*Schéma 1.1 : Étapes de la photopolymérisation.*

Sous une irradiation appropriée et en présence d'un photoamorceur, l'amorçage de la polymérisation est possible. Celle-ci se produit en deux étapes. Dans un premier temps, l'énergie incidente est absorbée par le photoamorceur qui passe à un état excité instable. Des réactions chimiques peuvent alors se produire conduisant à la formation de radicaux ou d'ions. Ces espèces réactives ( $\text{R}^*$ ) sont ensuite susceptibles de réagir avec un monomère présent dans le milieu réactionnel produisant une espèce instable. Puis une succession de réactions avec des monomères se produit lors de la propagation. Enfin, deux chaînes en croissance peuvent réagir entre elles par recombinaison ou par dismutation lors de l'étape de terminaison afin d'obtenir un matériau polymère. La terminaison peut également s'effectuer par désactivation de l'espèce en croissance.

La nature des espèces réactives produites lors de l'irradiation détermine la nature de la polymérisation. La polymérisation radicalaire, amorcée par un radical, est extrêmement rapide. En effet, les radicaux formés sont très réactifs. Par ailleurs, il existe une large gamme de monomères réactifs (styréniques, acrylates, méthacrylates...) en polymérisation radicalaire permettant de synthétiser des homo et co-polymères possédant des propriétés très variées.<sup>1-4</sup>

La polymérisation cationique, amorcée par un cation, présente plusieurs avantages par rapport à la polymérisation radicalaire. En effet, celle-ci peut amorcer la

polymérisation des résines époxydes et d'éthers vinyliques qui sont peu volatiles, moins toxiques et possèdent de bonnes propriétés rhéologiques par rapport aux résines acrylates. Par ailleurs, contrairement aux radicaux produits lors de la polymérisation, les cations formés lors de la polymérisation cationique sont insensibles au biradical dioxygène. Enfin, en polymérisation cationique, le volume est davantage conservé entre la résine liquide et le polymère solide, notamment dans le cas de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.<sup>4,5</sup>

La polymérisation anionique, amorcée par les anions, ne sera pas traitée dans ce paragraphe car celle-ci n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail de thèse. En effet, les molécules formées lors de la propagation anionique sont extrêmement réactives. Ainsi, la moindre impureté présente dans le milieu réactionnel peut réagir avec les espèces propageantes et compromettre l'efficacité de la polymérisation.<sup>6</sup>

### **1. Réactivités des photoamorceurs.**

Les différents mécanismes conduisant à l'excitation du photoamorceur, ainsi que ceux conduisant à sa décomposition seront traités dans cette partie.

#### 1.1 Excitation des photoamorceurs

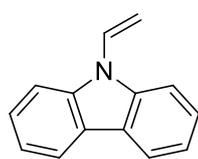
Afin de sélectionner de nouvelles molécules à synthétiser, il est important de comprendre la réactivité des photoamorceurs. En présence de lumière, les photoamorceurs sont capables d'absorber l'énergie incidente. Ceci peut induire au sein de la molécule des transitions électroniques conduisant à un état excité. Typiquement, sous irradiation, un électron peut passer de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbital*) vers l'orbitale la plus basse vacante (LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Selon la structure électronique du photoamorceur, on distingue trois types de transitions électroniques : la transition  $n \rightarrow \pi^*$ , la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et le transfert de charge.

La transition  $n \rightarrow \pi^*$  est une transition électronique entre une orbitale moléculaire non-liante  $n$  et une orbitale moléculaire anti-liante  $\pi^*$ . Cette transition concerne les molécules possédant un système conjugué comprenant un doublet non-liant d'un hétéroatome (azote, oxygène, soufre...). La longueur d'onde d'absorption de ce type de

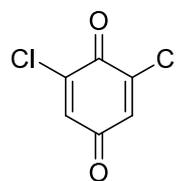
transition se situe entre 280 et 380 nm. Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  est généralement faible car la transition est symétriquement défavorable puisque la symétrie des orbitales  $n$  et  $\pi^*$  est différente. À titre d'exemple, la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de la benzophénone est observée à 338.5 nm ( $\epsilon = 151 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile.<sup>7</sup>

La transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  est une transition électronique entre une orbitale moléculaire liante  $\pi$  et une orbitale moléculaire anti-liante  $\pi^*$ . Cette transition concerne les molécules comportant une double liaison. Les deux orbitales impliquées ont la même symétrie favorisant cette transition électronique. Les coefficients d'extinction molaires sont donc importants pouvant atteindre  $15000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La longueur d'onde d'absorption de ce type de transition est de l'ordre de 200 nm. À titre d'exemple, la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la benzophénone est observée à 250.5 nm ( $\epsilon = 21800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile.<sup>7</sup>

Le transfert de charge (TC) concerne des molécules dont l'excès énergétique est délocalisé sur plusieurs atomes de la molécule. Ces molécules sont souvent polarisées ou conjuguées ce qui confère une bonne stabilisation aux molécules excitées. Ce type de phénomènes se retrouve au sein de systèmes donneur-accepteur (DA) de charge ou d'électron entre la HOMO d'un donneur et la LUMO d'un accepteur. Cette transition peut s'opérer dans le visible avec de forts coefficients d'extinction molaire. La bande de transfert de charge entre le *N*-vinylcarbazole et la 2,6-dichloroquinone, classiquement utilisé comme système photoamorçant, se situe à 462 nm dans le tétrachlorométhane (schéma 1.2).<sup>8</sup>



*N*-Vinylcarbazole



2,6 Dichloroquinone

Schéma 1.2 : Structure du *N*-vinylcarbazole et de la 2,6-dichloroquinone.

Quel que soit le mode de transition, la molécule passe d'un état fondamental à un état excité instable qui ne dure que quelques nanosecondes. Cette instabilité rend ces

molécules très réactives et plusieurs phénomènes de désexcitation parallèles peuvent se produire.

## 1.2 Désexcitation et espèces réactives

Les différents phénomènes de désexcitation peuvent être décrits grâce à un diagramme de Jablonski-Perrin (figure 1.1). La majorité des molécules ont un état électronique fondamental singulet  $S_0$ .

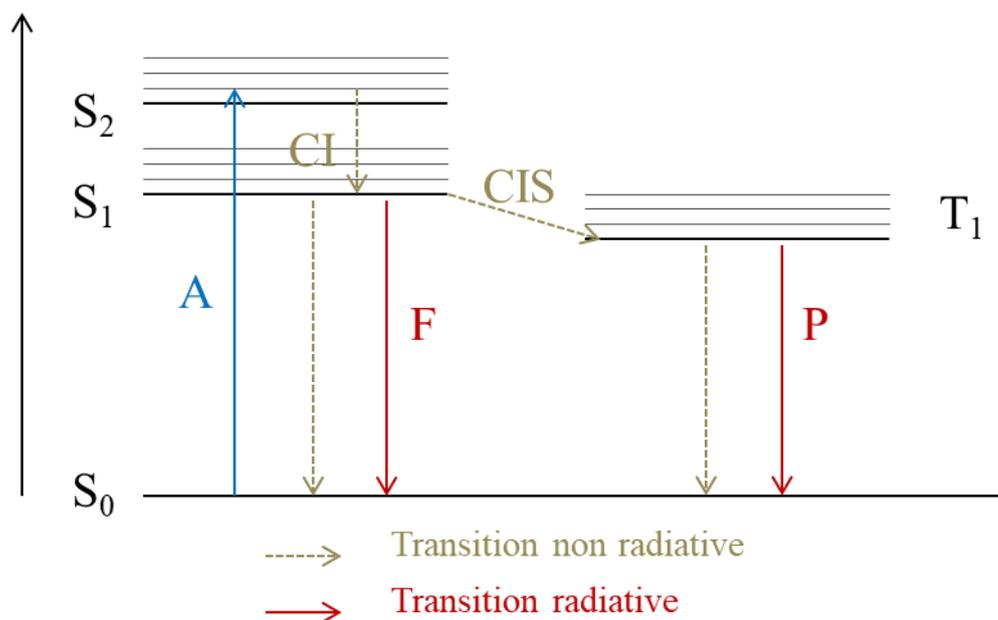


Figure 1.1: Diagramme de Jablonsky-Perrin

Lorsqu'une molécule est irradiée à une longueur d'onde appropriée, l'absorption (cf. A, figure 1.1) de l'énergie incidente est possible. Une transition vers un état singulet de plus haute énergie, très instable, s'effectue alors. Les espèces réactives impliquées dans l'amorçage de la polymérisation se forment par réaction chimique à partir de ces états singulets excités. Cependant, ce phénomène est concurrencé par différents phénomènes de désexcitation.

Lorsque la désexcitation s'effectue sans changement de multiplicité, d'un état singulet vers un autre état singulet de niveau inférieur, ou d'un état triplet vers un état

triplet de niveau énergétique inférieur, sans émission de lumière, il s'agit d'une conversion interne (cf. CI, figure 1.1). Lorsque la désexcitation s'effectue avec un changement de multiplicité, d'un état singulet vers un état triplet de niveau inférieur, sans émission de lumière, il s'agit d'une conversion intersystème (cf. CIS, figure 1.1). Ces phénomènes impliquent une perte énergétique par chaleur. Il existe également des phénomènes de désexcitation impliquant l'émission de photons tels que la fluorescence (cf. F, figure 1.1) et la phosphorescence (cf. P, figure 1.1). L'émission de fluorescence est caractéristique d'une transition radiative d'un état singulet vers l'état  $S_0$ . L'émission de phosphorescence est une transition radiative d'un état triplet vers l'état  $S_0$ .

Tous ces phénomènes sont spécifiques de la composition électronique de chaque molécule. La capacité d'un photoamorceur à produire des espèces réactives peut être caractérisée par le rendement quantique de formation des espèces réactives  $\phi$  (équation 1.1).

$$\phi = \frac{\text{nombre d'espèces réactives formées}}{\text{nombre de photons absorbés}} * 100 \quad (1.1)$$

Le rendement quantique de formation des espèces réactives  $\phi$  dépend en partie de la durée de vie de l'état excité. Celles-ci sont formées par des réactions semblables aux réactions décrites par Ronald George Wreyford Norrish.<sup>9-15</sup>

## **2. Amorçage de la photopolymérisation**

L'étape d'amorçage est primordiale pour effectuer une polymérisation efficace. Celle-ci se passe en deux étapes. D'abord, une étape de formation des espèces réactives puis, une étape de réaction de celles-ci avec les monomères présents dans le milieu. Il existe différents systèmes photoamorçants (schéma 1.3).<sup>16</sup>



Schéma 1.3: Décomposition des photoamorceurs.

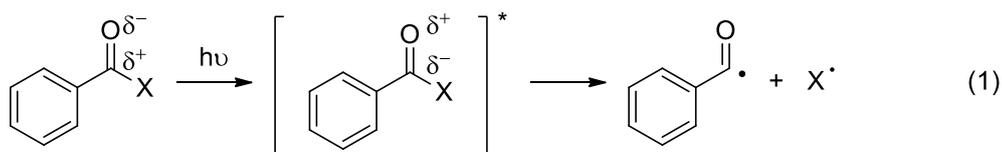
Un photoamorceur (PA) peut produire directement les espèces réactives (1). Cependant, afin d'accroître l'efficacité de l'amorçage, les photoamorceurs sont souvent utilisés en présence d'un co-amorceur ou d'un additif (Add) (2). Ce dernier permet d'optimiser la production d'espèces réactives. Enfin, lorsque le photoamorceur n'absorbe pas à la longueur d'onde désirée, il est possible d'ajouter un photosensibilisateur (PS) (3). Cette molécule est excitée sous irradiation et transfère l'excès énergétique au photoamorceur afin de produire les espèces réactives telles que des radicaux, des cations ou des anions.

Il existe deux types de mécanismes d'amorçage. Le mécanisme de type I et le mécanisme de type II. Le mécanisme de type I produit des radicaux capables d'amorcer la polymérisation radicalaire. Le mécanisme de type II peut générer, des radicaux ou des cations capables, et est donc susceptible d'amorcer à la fois la polymérisation radicalaire et la polymérisation cationique. Ces mécanismes seront décrits plus en détail ci-dessous.

### 2.1 Mécanisme de type I.

Les photoamorceurs réagissant *via* un mécanisme de type I sont des molécules susceptibles de générer des radicaux par rupture homolytique. Cette coupure s'effectue en général en  $\alpha$  ou en  $\beta$  d'une cétone aromatique (schéma 1.4). Cette rupture s'opère lorsque que la molécule est excitée à des longueurs d'onde appropriées, de l'ordre de 320 nm.

Rupture homolytique en  $\alpha$  du carbonyle



Rupture homolytique en  $\beta$  du carbonyle

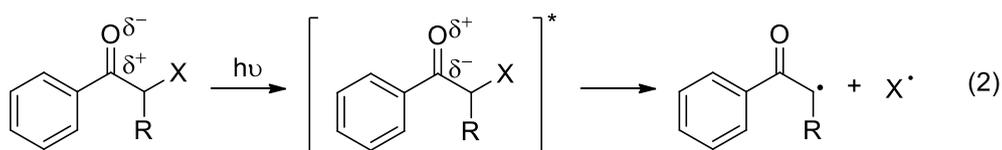
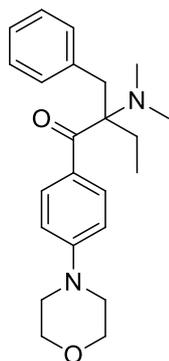


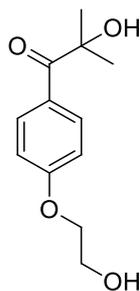
Schéma 1.4: Mécanismes d'amorçage de type I.

Sous irradiation, le photoamorceur passe d'un état fondamental  $S_0$  à un état excité  $S_1$ . Cette transition a pour conséquence d'inverser la polarisation de la double liaison  $\text{C}=\text{O}$  et donc de modifier la réactivité de la molécule.<sup>15</sup> Ainsi, une rupture homolytique peut avoir lieu en  $\alpha$  du carbonyle (schéma 1.4 (1)). Un radical benzoyle, particulièrement efficace pour amorcer la polymérisation, est alors libéré. Le radical partant peut lui aussi participer à l'amorçage de la polymérisation en fonction de sa nature. Le groupe partant peut également se situer en position  $\beta$  du carbonyle (schéma 1.4 (2)). Dans ce cas, on observe un transfert énergétique entre le carbonyle et la liaison  $\text{C}-\text{C}$  en  $\beta$  de celui-ci, générant deux radicaux capables d'amorcer la polymérisation radicalaire.

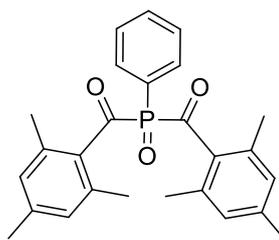
Il existe de nombreux photoamorceurs commerciaux capables de se décomposer selon un mécanisme de type I. Le schéma 1.5 en montre quelques exemples ainsi que leur bande d'absorption dans le domaine UV-Visible.



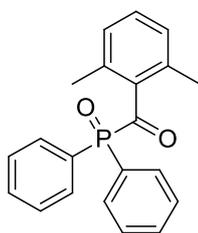
Irgacure 369 (CIBA)  
 $\lambda_{\text{abs}} = 275\text{-}350 \text{ nm}$



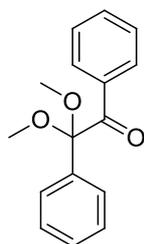
Irgacure 2959 (CIBA)  
 $\lambda_{\text{abs}} = 240\text{-}300 \text{ nm}$



Irgacure 819 (CIBA) BAPO  
 $\lambda_{\text{abs}} = 200\text{-}440 \text{ nm}$



Lucirin TPO (BASF)  
 $\lambda_{\text{abs}} = 300\text{-}420 \text{ nm}$

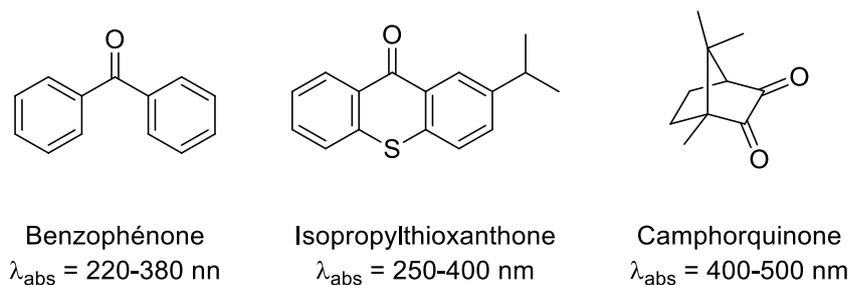


DMPA (Aldrich)  
 $\lambda_{\text{abs}} = 220\text{-}380 \text{ nm}$

Schéma 1.5 : Photoamorceurs commerciaux se décomposant selon un mécanisme de type I.

## 2.2 Mécanisme de type II.

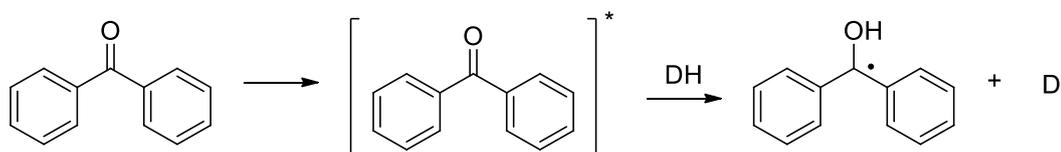
Le mécanisme de type II implique deux composés. Ce processus bimoléculaire peut fonctionner selon deux types de mécanisme : le mécanisme par abstraction d'hydrogène ou le mécanisme par transfert d'électron. Dans cette partie, les différents mécanismes seront décrits ainsi que les additifs utilisés dans chaque cas. Les photoamorceurs capables de réagir selon ce mécanisme sont généralement des cétones aromatiques. Certains exemples sont présentés sur le schéma 1.6.



*Schéma 1.6 : Photoamorceurs susceptibles de réagir selon un mécanisme d'amorçage de type II.*

### 2.2.1 Mécanisme par abstraction d'hydrogène.

L'arrachement direct d'atome d'hydrogène s'effectue entre une molécule à l'état excité et un co-amorceur qui joue le rôle de donneur d'hydrogène (DH), une amine ou un thiol par exemple.<sup>3</sup> Cette réaction produit un radical cétyle stable et un second radical issu du co-amorceur. Le cas de la benzophénone est présenté ci-dessous (schéma 1.7).



*Schéma 1.7 : Réactivité de la benzophénone par abstraction d'hydrogène.*

Le radical  $\text{D}^\bullet$  issu du co-amorceur est capable de réagir avec les monomères présents dans le milieu afin d'amorcer la polymérisation. Par ailleurs, le radical cétyle participe rarement à la réaction d'amorçage car il est stériquement encombré et stabilisé par délocalisation de l'électron célibataire.

Un co-amorceur est une molécule qui participe à l'amorçage de la polymérisation sans absorber la lumière. Des donneurs d'hydrogène classiquement utilisés en photopolymérisation sont présentés dans le schéma 1.8.

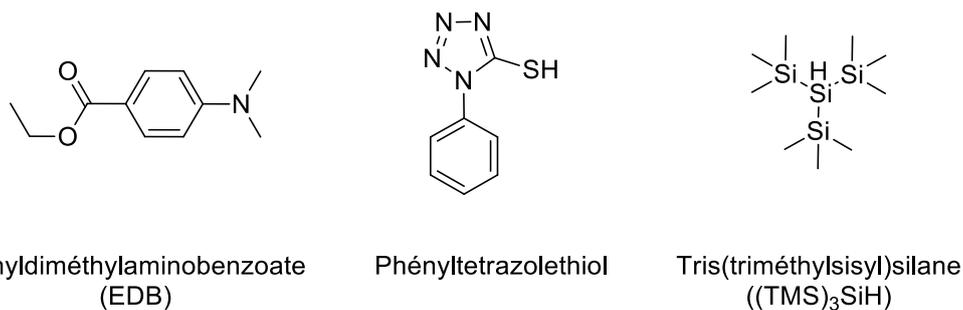


Schéma 1.8 : Co-amorceur classiquement utilisé en amorçage de type II.

### 2.2.2 Mécanisme par transfert d'électron

Dans le cas d'un mécanisme d'amorçage de type II par transfert d'électron, un photosensibilisateur est excité sous irradiation. Celui-ci se désexcite ensuite en transférant ou en captant un ou plusieurs électrons à un amorceur présent dans le milieu réactionnel. C'est l'amorceur qui produit les espèces réactives (schéma 1.9).

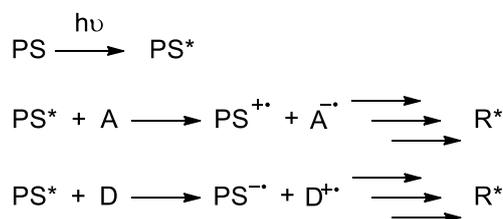


Schéma 1.9 : Mécanisme d'amorçage de type II par transfert d'électrons.

Une fois excité, le photosensibilisateur peut se comporter soit comme un donneur d'électron soit comme un accepteur d'électron. Il peut ainsi réagir avec une large gamme d'amorceurs. L'efficacité de ce type de système dépend du potentiel d'oxydo-réduction du photosensibilisateur et des additifs utilisés. En effet, les photosensibilisateurs peuvent être oxydés et/ou réduits et la présence d'oxydant ou de réducteur influe sur la réactivité de ces systèmes de photoamorceurs (paragraphe 3.1).

Dans ce type d'amorçage, les additifs classiquement utilisés sont les sels d'iodonium<sup>5,17-19</sup> ou encore des triazines<sup>20-22</sup> (schéma 1.10).

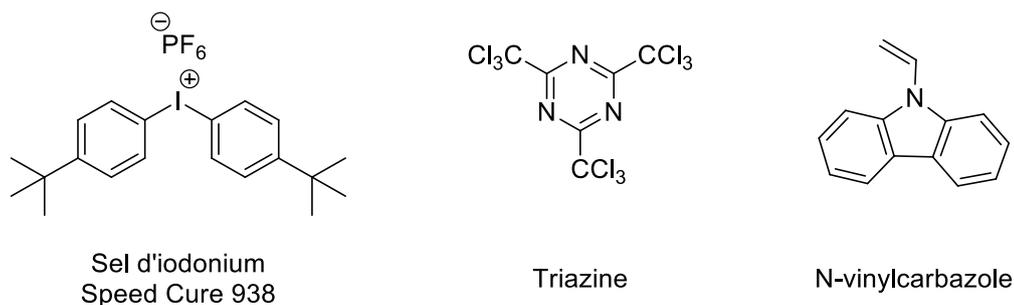


Schéma 1.10 : Exemples d'additifs utilisés en photoamorçage de type II par transfert d'électrons.

Les sels d'iodonium et les triazines sont des accepteurs d'électrons régulièrement utilisés dans des cycles catalytiques afin de produire des radicaux. Le *N*-vinylcarbazole (NVK) est un donneur d'électron. Ils participent également à la régénération du chromophore à son état fondamental. L'EDB et le  $(\text{TMS})_3\text{SiH}$  peuvent également jouer le rôle de réducteur.<sup>23</sup>

Les sels d'iodonium présentent l'avantage d'être efficaces en polymérisation radicalaire et en polymérisation cationique. Ceux-ci sont des amorceurs historiques de la photopolymérisation cationique.

### 2.2.3 Cas de la polymérisation cationique

La polymérisation cationique est classiquement amorcée par des sels d'oniums (famille des sels d'iodonium et de sulfonium) et des sels de diazonium (schéma 1.11).<sup>24-</sup>

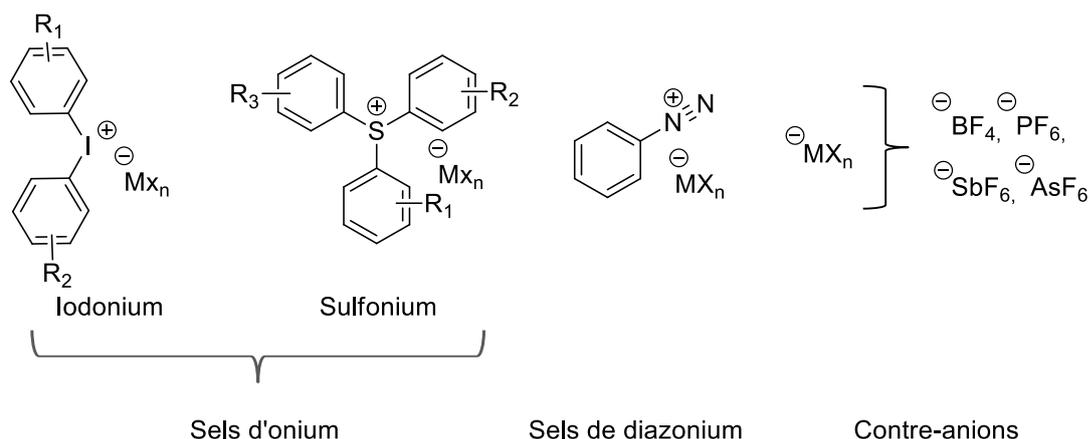


Schéma 1.11 : Exemples de photoamorceurs efficaces en photopolymérisation cationique.

Les sels de diaryliodonium sont particulièrement réactifs. Ils ont été décrits pour la première fois par le groupe de Crivello.<sup>28</sup> Leur réactivité est basée sur un atome d'iode chargé positivement. Celui-ci est lié à deux cycles aromatiques. Ces cycles peuvent jouer le rôle de chromophore et les sels d'iodonium peuvent se décomposer sous irradiation UV vers 220 nm. Lorsque le sel d'iodonium est excité, une rupture homolytique se produit entre un atome d'iode et un carbone libérant un radical cation iodé et un radical phényle. Les radicaux phényles sont des radicaux  $\sigma$ . C'est-à-dire que l'électron excédentaire est localisé dans une orbitale  $\sigma$  et n'est donc pas délocalisé sur l'ensemble de la molécule, rendant ce type de radicaux particulièrement instables. En conséquence, les radicaux phényles sont très réactifs et peuvent donc amorcer une réaction de polymérisation radicalaire. Le radical cation iodé peut, quand à lui, réagir avec un donneur d'hydrogène conduisant à la formation d'un acide de Brønsted, qui peut amorcer la polymérisation cationique (schéma 1.12).<sup>29</sup>

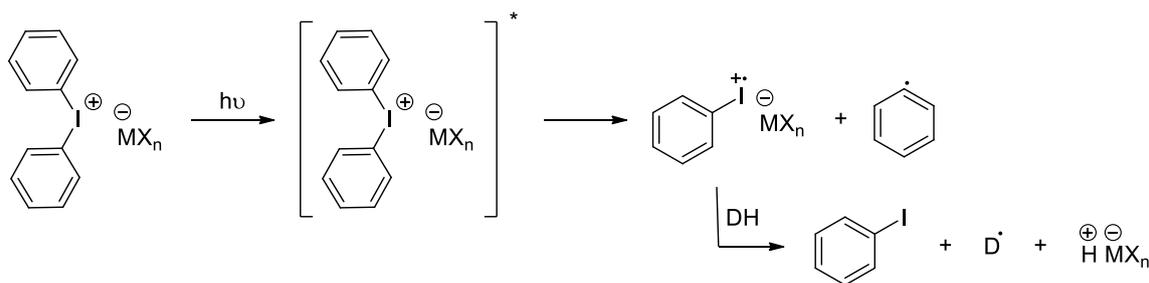
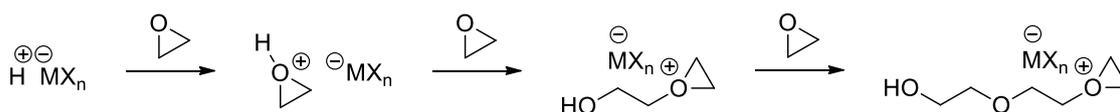


Schéma 1.12 : Mécanisme de décomposition d'un sel de diphenyl iodonium.

L'acide formé lors de l'étape de décomposition peut réagir notamment avec des époxydes ou des éthers vinyliques. En présence de monomères époxydes, le proton est susceptible d'être capté par un doublet de l'oxygène afin de former un cation oxonium. Un second monomère peut réagir sur un carbone en  $\alpha$  de l'oxygène provoquant l'ouverture de l'époxyde et la formation d'un nouvel cation oxonium. Ce processus peut se reproduire conduisant à la synthèse du polymère. Concernant les monomères éthers de vinyle, le proton peut s'additionner sur la double liaison. Le carbocation formé peut ensuite réagir avec un nouveau monomère afin de propager la polymérisation (schéma 1.13).

Propagation de la polymérisation cationique d'un époxyde



Propagation de la polymérisation cationique d'un éther vinylique

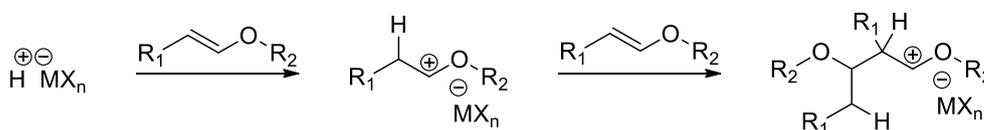


Schéma 1.13 : Propagation de la polymérisation cationique des époxydes et des éthers vinyliques.

Les deux ions produits lors de la décomposition des sels d'iodonium jouent chacun un rôle décisif lors de la polymérisation. Le proton déclenche l'amorçage de la

polymérisation et constitue l'espèce active. Le contre-anion joue un rôle décisif sur la propagation, donc sur la vitesse et sur le rendement du processus. En effet, des cations sont formés tout au long du processus conduisant, à la formation de sels. Le contre-anion masque donc en partie la charge positive du cation et le stabilise. Ainsi, pour que la vitesse de propagation soit plus élevée, des paires d'ions lâches sont à privilégier. Les anions les plus utilisés sont souvent fluorés. Leur réactivité peut être classée par ordre de réactivité croissante comme suit :  $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$ . Cependant la nature du contre-anion n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption du sel.<sup>29,30</sup>

Toutefois, les sels d'iodonium absorbant très peu au-delà de 300 nm, ils sont très peu utilisés comme photoamorceurs. De plus, les produits secondaires formés lors de la décomposition des sels d'iodonium peuvent jouer le rôle de filtre interne en absorbant la lumière incidente, ce qui réduit l'efficacité de la polymérisation. Cependant, comme mentionné précédemment (paragraphe 2.2.2), ces molécules ont prouvé leurs efficacités en temps qu'additifs lors de la photosensibilisation. En effet, ils ont été utilisés comme additifs dans des réactions d'amorçage de type II par transfert d'électrons et sont capables d'oxyder une large gamme de chromophores.<sup>31,32</sup>

Les systèmes d'amorçage de la polymérisation sont variés. Le photoamorçage de type I permet de libérer deux radicaux par rupture homolytique. Ces systèmes sont donc très efficaces pour amorcer la polymérisation radicalaire. Cependant la rupture étant très énergétique, l'amorçage se fait souvent dans le domaine UV. Le photoamorçage de type II est un système généralement bimoléculaire. En effet, deux partenaires sont nécessaires pour amorcer ce mécanisme : un photoamorceur et un additif lors de transfert de protons ou d'électrons.

### **3. Photoamorçage dans le visible**

De nombreux photoamorceurs efficaces sous irradiations UV. Cependant, de telles irradiations sont potentiellement cancérigènes et nécessitent des appareillages tels que des lampes au mercure ou au xénon très énergivores, bio- et éco-toxiques. Pour éviter ces problèmes, l'irradiation visible peut être opérée à partir de LEDs ou des lampes basses consommation. Cependant, la disponibilité de photoamorceurs efficaces dans le domaine

du visible reste limitée. Ainsi la conception et la synthèse de tel photoamorceurs suscite toujours un fort engouement aux niveaux académiques et industriels.

### 3.1 Mécanisme général

De nombreux photoamorceurs, tels que des colorants, sont utilisés pour la photopolymérisation en présence d'oxydant et de réducteur. Le mécanisme de photoamorçage utilisant un sel d'iodonium comme oxydant est présenté sur le schéma 1.14.

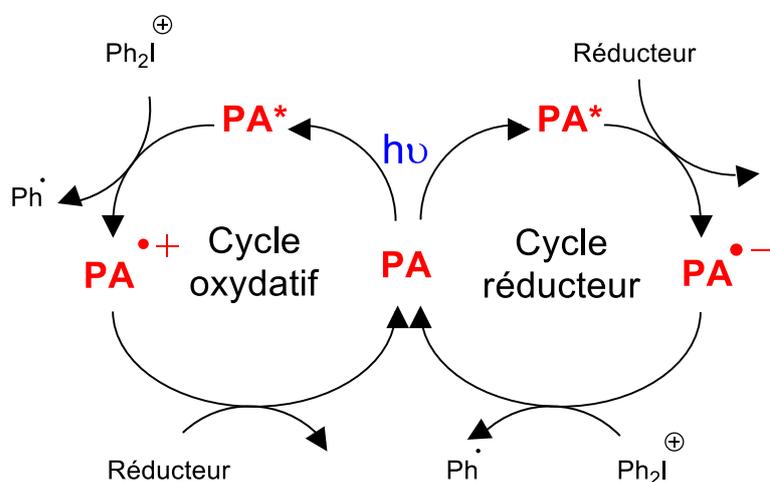


Schéma 1.14 : Mécanisme général de l'amorçage de la polymérisation par un colorant organique.

Lorsqu'ils sont irradiés, les photoamorceurs excités ( $PA^*$ ) sont extrêmement réactifs et peuvent être impliqués dans un cycle oxydatif. Dans ce cas, le photoamorceur réagit avec un oxydant tel qu'un sel d'iodonium formant un radical cation ( $PA^{\bullet+}$ ) et un radical phényle qui amorce la polymérisation. L'action d'un réducteur tel que le NVK, le  $(TMS)_3SiH$  ou l'EDB est nécessaire afin de régénérer le photocatalyseur. Le photoamorceur excité peut également réagir selon un cycle réducteur. Il est alors réduit conduisant à la formation d'un radical anion ( $PA^{\bullet-}$ ), puis le photoamorceur à son état fondamental est régénéré par action d'un sel d'iodonium qui se décompose afin de produire un radical phényle très réactif qui va réagir avec le monomère.

Il existe un certain nombre de familles de colorants qui ont été testées dans ce type de système afin d'amorcer la polymérisation. Des exemples de colorants organométalliques et purement organiques seront donnés dans la suite de ce document.

### 3.2 Complexes organométalliques

Les composés organométalliques sont utilisés comme photoamorçeurs depuis la moitié du XX<sup>ème</sup> siècle.<sup>33</sup> En effet, les métaux de transition, possédant plusieurs états d'oxydation, sont susceptibles de céder ou de capter des électrons aisément afin de former les radicaux nécessaires à l'amorçage de la polymérisation. Par ailleurs, les ligands utilisés peuvent jouer sur l'absorption de la lumière et de nombreux composés qui absorbent dans le visible ont été synthétisés.<sup>34-36</sup> De plus, la durée de vie des états excités des composés organométalliques est longue. Toutes ces caractéristiques favorisent la formation des espèces réactives sous irradiation.

Les classes de complexes les plus couramment utilisées sont les complexes d'iridium et de ruthénium. Ces complexes présentent une très bonne réactivité et peuvent réagir à la fois comme oxydant ou réducteur en fonction des composés présents dans le milieu réactionnel.<sup>37</sup> De nombreux complexes de ruthénium ou d'iridium ont été synthétisés (schéma 1.15).

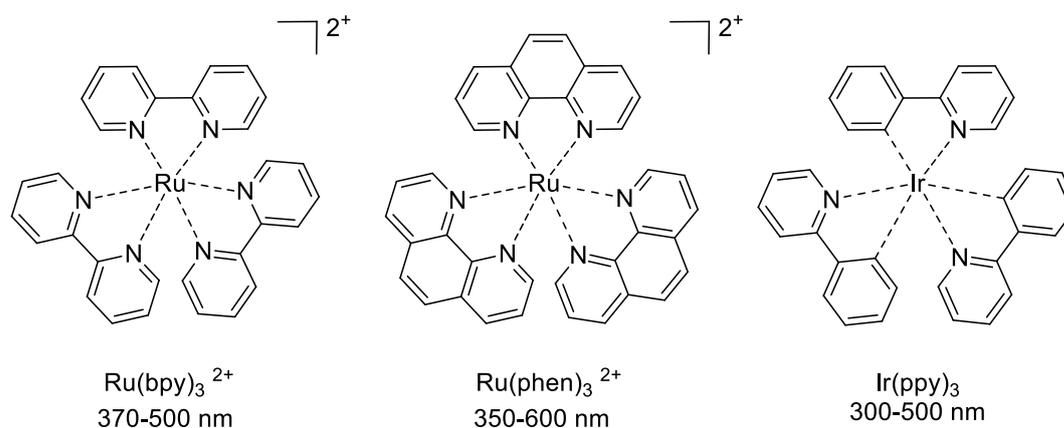


Schéma 1.15 : Exemples de complexes de Ru et d'Ir utilisés en photopolymérisation.

Le complexe *tris*(2,2'-bipyridyl) de ruthénium,  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+})$ , commercial, présente une très bonne stabilité et une bonne réactivité vis-à-vis des sels d'iodonium. Il présente une bande d'absorption entre 370 nm et 500 nm. Le complexe est capable d'amorcer la polymérisation cationique de la résine (3,4-epoxycyclohexane)méthyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX) (schéma 1.15) en présence de l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium ( $\text{PH}_2\text{I}^+$ ) et de  $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ , sous irradiation visible, en 150 secondes.<sup>38</sup> Le complexe *tris*(1,10-phénantroline) de ruthénium,  $(\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+})$ , absorbe efficacement la lumière sur une large gamme du spectre UV-visible (*i.e.* 350-600 nm). Le système  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}/\text{PH}_2\text{I}^+ / (\text{TMS})_3\text{SiH}$  (0.2%/ 3%/ 2% w/w/w) est également très efficace pour amorcer la photopolymérisation cationique de la résine EPOX sous irradiation visible, pendant 200 secondes. Ce système est également performant pour la photopolymérisation du triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA : *trimethylolpropane triacrylate*) (schéma 1.16).<sup>39</sup> Le complexe de *tris*(2-phénylpyridine) d'iridium,  $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$ , absorbe entre 300 et 500 nm. Ce complexe est aussi capable d'amorcer la polymérisation cationique de la résine EPOX et la polymérisation radicalaire du TMPTA via un système photoamorçant  $\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{PH}_2\text{I}^+ / (\text{TMS})_3\text{SiH}$  (0.2%/ 3%/ 2% w/w/w) sous exposition, pendant 200 secondes, d'une lampe polychromatique émettant dans le visible.<sup>40</sup>

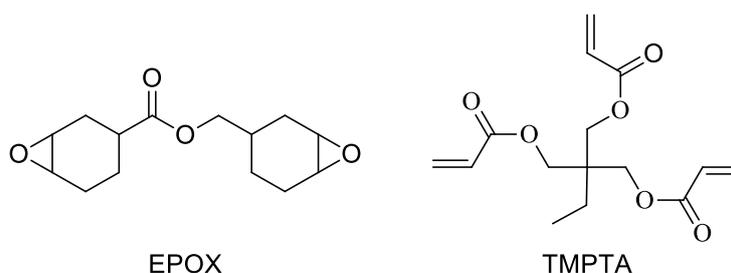


Schéma 1.16 : Résines étudiées.

L'exemple de la décomposition du complexe  $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$  par l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium et le *tris*(triméthylsilyl)silane est présenté schéma 1.17.

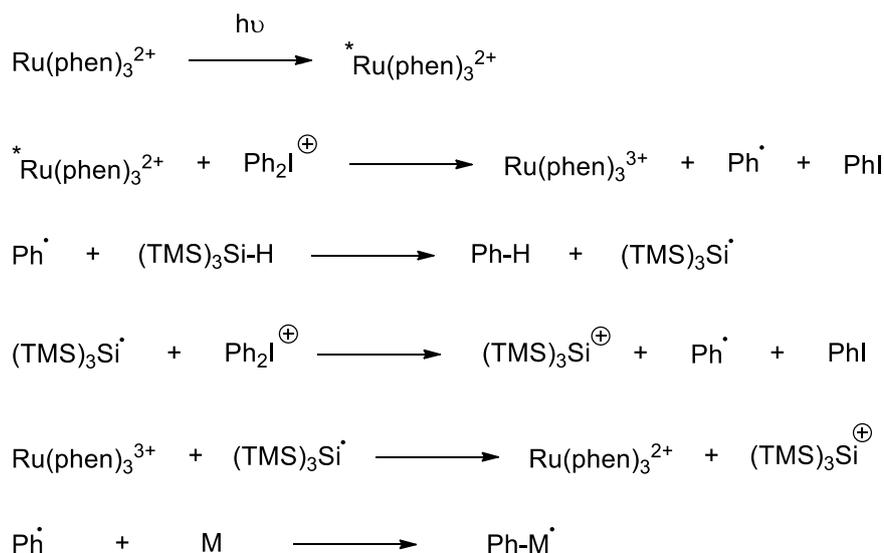


Schéma 1.17 : Suite réactionnelle permettant le photoamorçage grâce au  $\text{Ru(phen)}_3^{2+}$ .

Le complexe  $\text{Ru(phen)}_3^{2+}$  est excité lorsqu'il est soumis à une irradiation appropriée. Le sel de diphenyliodonium peut oxyder ce complexe excité, et se décompose pour former un radical phényle et du iodobenzène. Un proton du  $(\text{TMS})_3\text{SiH}$  est arraché par le radical phényle produisant du benzène et un radical *tris*(trimethylsilyl)silane qui va être oxydé par le diphenyliodonium libérant un cation *tris*(trimethylsilyl)silane. Le radical *tris*(trimethylsilyl)silane peut aussi régénérer le catalyseur. La polymérisation est initiée par le radical phényle.

Ces systèmes sont efficaces mais présentent deux inconvénients majeurs. D'une part, la présence de métaux pose des problèmes de bio- et d'éco-toxicité limitant le spectre d'application des polymères obtenus. En effet, les espèces impliquées dans l'amorçage de la polymérisation, mais non liées de façon covalente aux polymères, peuvent être relarguées du matériau. L'utilisation de photoamorceurs organométalliques est donc proscrite pour synthétiser des polymères utilisés dans les domaines médicaux et alimentaires, notamment. D'autre part, ces photoamorceurs sont efficaces dans des systèmes tri-composants compliquant la formulation des résines.

### 3.3 Photoamorceurs organiques

Les colorants organiques représentent une bonne alternative aux photoamorceurs organométalliques pour l'amorçage dans le visible. En effet, il existe de nombreuses familles de colorants efficaces dans le visible, qui ont montré une bonne capacité à amorcer la photopolymérisation, en particulier dans des systèmes à trois composants. De nombreuses classes de colorants organiques ont été testées en photopolymérisation.

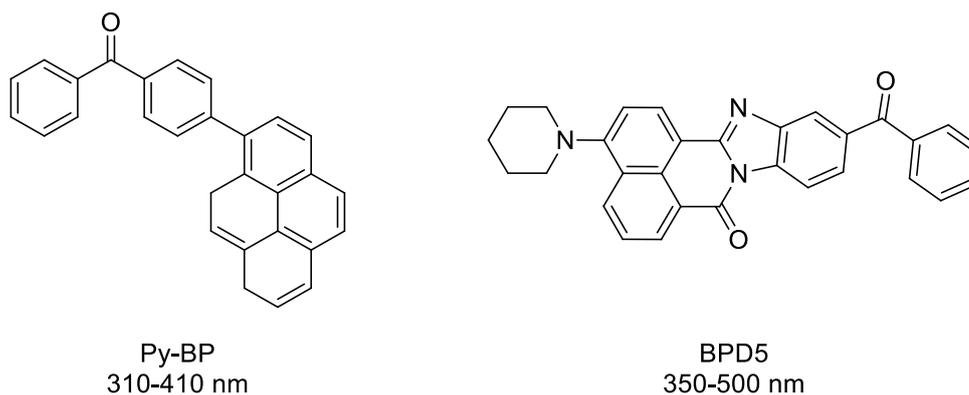
La camphorquinone est l'un des colorants les plus utilisés. Elle présente une bande d'absorption dans le visible entre 400 nm et 500 nm (schéma 1.18).



*Schéma 1.18 : Structure de la camphorquinone et de la benzophénone.*

La camphorquinone réagit efficacement avec une amine selon un mécanisme de type II par transfert d'hydrogène. En effet, la camphorquinone est capable d'amorcer la photopolymérisation du TMPTA dans un système camphorquinone/EDB (2% / 2 % w/w) sous irradiation d'une LED à 477 nm en seulement 10 secondes.<sup>41</sup> Cette molécule est aussi couramment utilisée pour l'amorçage de la polymérisation des résines dentaires.<sup>42</sup>

Les benzophénones représentent une autre classe de molécules susceptibles d'amorcer la photopolymérisation radicalaire, en présence d'une amine. La benzophénone absorbe dans le domaine UV proche visible entre 320 nm et 380 nm (schéma 1.17). Cette molécule est capable d'amorcer la photopolymérisation de résine acrylate telle que le dodécyl acrylate sous irradiation UV pendant 40 secondes en laminé.<sup>43</sup> Par ailleurs, des dérivés de benzophénone ont également été synthétisés dans le but de décaler l'absorption grâce à un effet bathochrome. Certains d'entre eux absorbent dans le visible et sont capables d'amorcer la polymérisation à 405 nm (schéma 1.19).



*Schéma 1. 19 : Structure de dérivés de benzophénone.*

Le pyrène-benzophénone (Py-BP) absorbe entre 310 nm et 410 nm dans le domaine UV-visible. Cette propriété a permis d'effectuer des tests de photopolymérisation à 405 nm. En effet, la polymérisation de la résine EPOX peut être amorcée par un système photoamorçant constitué de Py-BP/PH<sub>2</sub>I<sup>+</sup> (0.5% / 2%, w/w), sous irradiation d'une diode laser à 405 nm, pendant 400 secondes.<sup>44</sup> Le dérivé de benzophénone-naphtalimide (BPD5) présente une bande d'absorption entre 350 nm et 500 nm. Ainsi, la résine EPOX peut être polymérisée, sous l'irradiation d'une diode laser à 457 nm pendant 800 secondes, par un système BPD5/PH<sub>2</sub>I<sup>+</sup> /NVK (0.5 % / 2 % / 3%, w/w/w).<sup>45</sup>

Les naphtalimides représentent une classe de chromophores très intéressante pour le photoamorçage dans le visible (300-600 nm). Par ailleurs, leurs synthèses et leurs fonctionnalisations sont aisées. Ainsi, de nombreux naphtalimides absorbant dans le visible ont été synthétisés en particulier au sein de notre groupe en étroite collaboration avec l'équipe de Jacques Lalevée.<sup>46</sup> Les tests de photopolymérisation ont montré que les naphtalimides sont efficaces dans l'amorçage de type II par transfert d'hydrogène avec le *N*-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et par transfert d'électron avec l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium (schéma 1.20).<sup>47</sup>

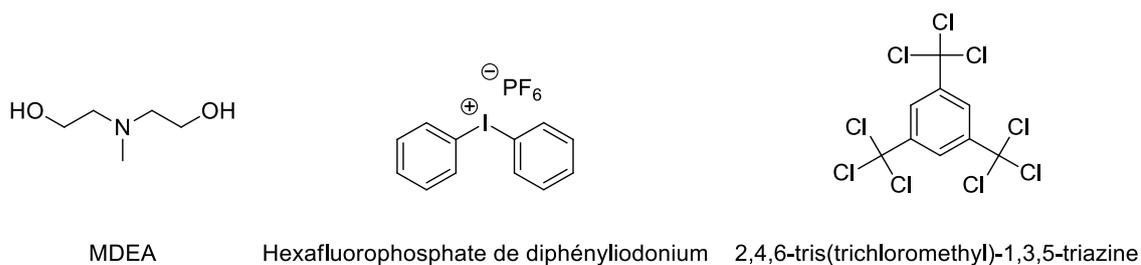


Schéma 1.20 : Structure du MDEA et de l'hexafluorophosphate diphenyliodonium et de la 2,4,6-tris(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine.

De manière intéressante, des naphthalimides fonctionnalisés avec des donneurs d'hydrogène ou des motifs monomériques ont été étudiés (schéma 1.21).

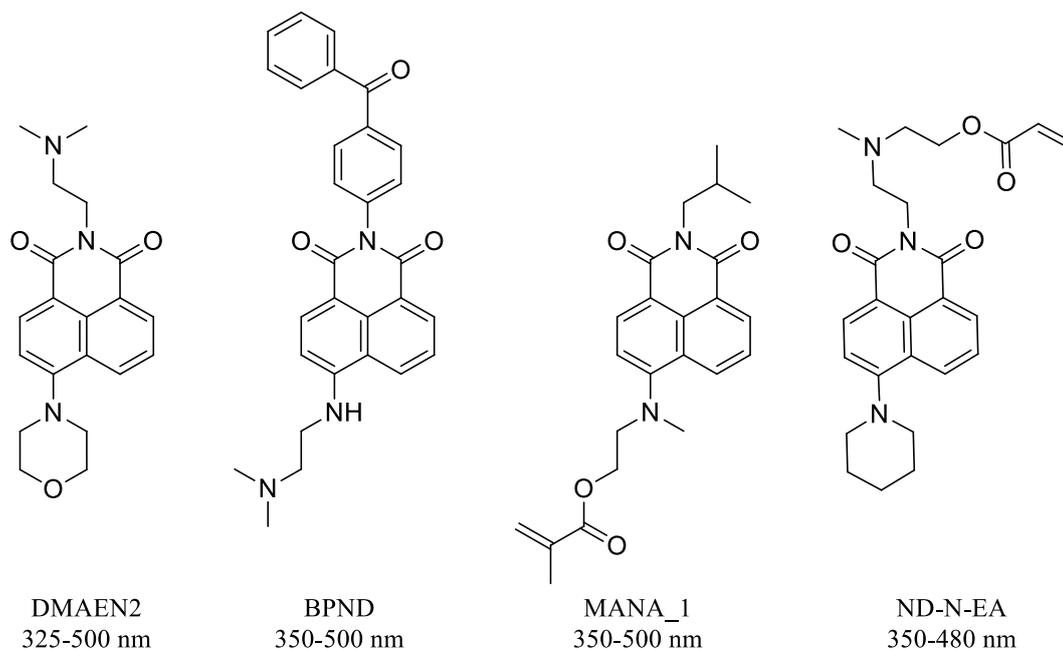


Schéma 1.21 : Structures de quelques naphthalimides étudiés en photopolymérisation.

Le naphthalimide DMAEN2 possède une amine tertiaire, qui peut jouer le rôle de donneur d'hydrogène. De plus, cette molécule possède une bande d'absorption entre 325 nm et 500 nm. DMAEN2 est capable d'amorcer la polymérisation des résines TMPTA et EPOX en présence de l'hexafluorophosphate de biphényliodonium (DMAEN2/Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>, 0.5%/ 2% w/w) ou de 2,4,6-tris(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine (schéma 1.20), sous l'irradiation de LEDs à 365 nm, 385 nm et 405 nm pendant 200 secondes, selon un

mécanisme de type II.<sup>48</sup> La molécule BPND est un naphthalimide fonctionnalisé avec un motif benzophénone. Celle-ci possède également une amine tertiaire qui peut jouer le rôle de donneur d'hydrogène. Cette molécule présente une bande d'absorption entre 350 nm et 500 nm. Elle peut également amorcer la polymérisation des résines TMPTA et EPOX en présence de l'hexafluorophosphate de biphényliodonium (BPND/Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>, 0.5% / 2% w/w) sous irradiation à 385 nm, 405 nm, 455 nm et 470 nm, en seulement 50 secondes.<sup>49</sup> La molécule MANA\_1 est un naphthalimide qui possède un motif méthacrylate. Cette molécule peut également amorcer la polymérisation des résines TMPTA et EPOX en présence de l'hexafluorophosphate de biphényliodonium et de NVK, à 405 nm et 457 nm, pendant 800 secondes.<sup>50</sup> Le naphthalimide 2-((2-(1,3-dioxo-6-(piperidin-1-yl)-*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl) -ethyl)- (methyl)amino)ethyl acrylate (ND-N-EA) porte une amine tertiaire et un motif acrylate. Cette molécule absorbe entre 350 nm et 480 nm, et est susceptible d'amorcer la polymérisation de la résine 1,6-hexanediol diacrylate, sans l'ajout d'additif dans le milieu réactionnel, sous exposition d'une lampe au xénon polychromatique qui émet dans le visible. Cependant, le temps d'exposition de 20 minutes est particulièrement important pour une expérience de photopolymérisation.<sup>51</sup>

Les photoamorceurs organiques constituent une bonne alternative aux photoamorceurs organométalliques. Les photoamorceurs étudiés ces dernières années sont capables d'amorcer la photopolymérisation radicalaire et cationique dans le domaine du visible. Cependant, pour optimiser leur efficacité, l'ajout de sel d'iodonium et éventuellement d'un réducteur est nécessaire. Certains sont efficaces sans additif mais les durées d'irradiation sont alors très longues. Dans ce contexte, l'un des axes de ce travail de thèse est de synthétiser des photoamorceurs organiques particulièrement efficaces dans le visible sans l'ajout d'additif.

#### **4. Modulation des propriétés des polymères**

À l'heure actuelle, les matériaux polymères doivent posséder des propriétés de plus en plus spécifiques et variées. En effet, un objet plastique peut être constitué de plusieurs types de polymères ayant des propriétés différentes et des fonctions complémentaires. De tels objets sont classiquement créés en synthétisant de façon distincte les différents

polymères pour les assembler par collage *in fine*. Cette approche est très utilisée mais peut poser des problèmes de robustesse, dus à un décollage prématuré des pièces assemblées au préalable. Des techniques, comme l'extrusion multicouche ou le soudage, ont été développées afin d'éviter ces problèmes, mais ces techniques nécessitent des températures très élevées pas forcément compatibles avec tous les matériaux.

Afin de pallier ce problème, différentes approches ont été proposées. Une première approche consiste à utiliser une méthode de polymérisation « vivante » afin produire un premier polymère, dit vivant, susceptible de jouer le rôle de macro-amorceur de la polymérisation d'un second monomère. Dans le cadre de cette approche, l'utilisation de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (RDRP : *reversible deactivation radical polymerization*) semble particulièrement adaptée (schéma 1.22).

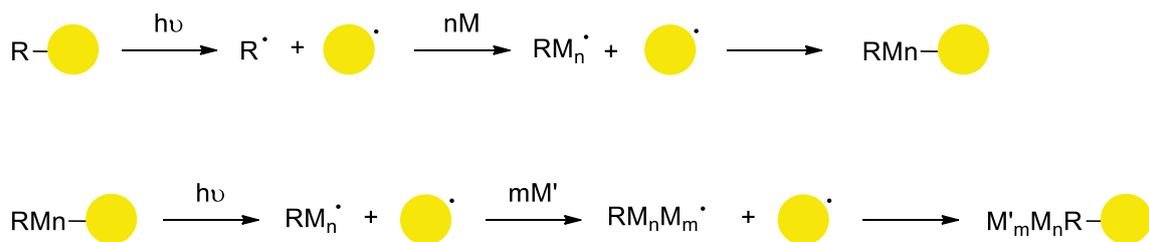


Schéma 1.22 : Modulation de la propriété des polymères via la RDRP.

Le photoamorceur est irradié conduisant à la formation de deux radicaux : un radical qui va amorcer la polymérisation, et un radical, portant le chromophore, qui va assurer la terminaison réversible de la polymérisation puisque sous irradiation, la liaison entre le polymère et le chromophore peut être rompue. Le premier polymère formé peut servir de macro-amorceur pour la photopolymérisation d'un second monomère permettant de synthétiser un copolymère à bloc.

Une seconde approche consiste à polymériser des monomères polyfonctionnels et de constituer un macro-réseau réticulé (schéma 1.23).

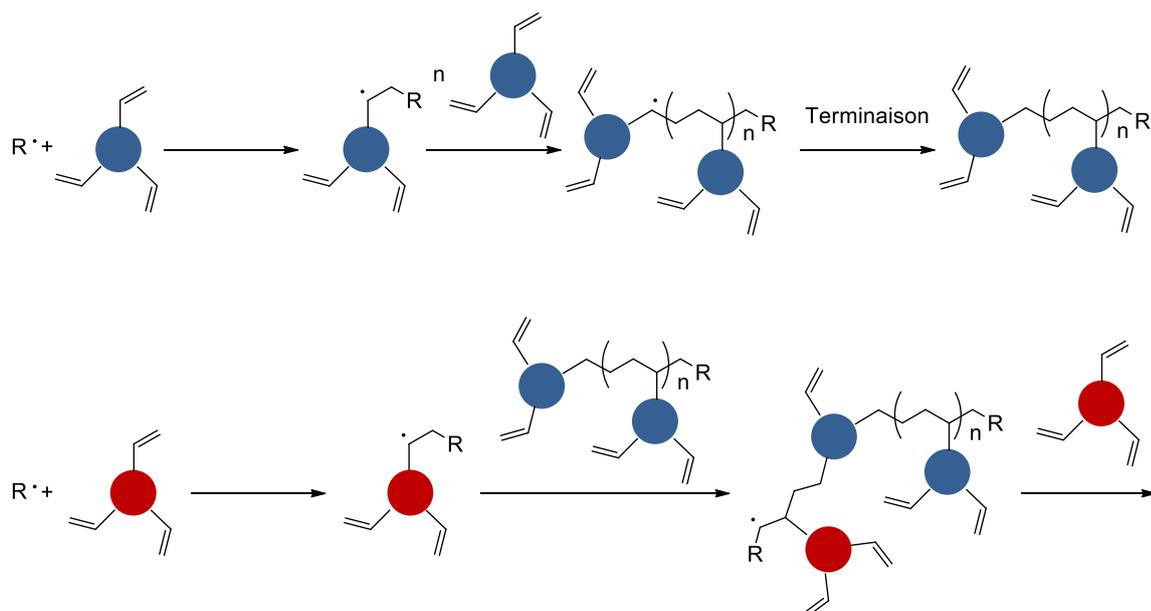


Schéma 1.23 : Principe de la constitution du réseau macro-réticulé.

Un premier monomère polyfonctionnel est polymérisé via une technique de polymérisation classique. Dans ce type de polymérisation, l'intégralité des fonctions réactives n'ont pas réagi. Une fois constitué, le premier matériau polymère polyfonctionnel est mis en présence d'une résine contenant un photoamorceur et un nouveau monomère. Les fonctions en surface n'ayant pas réagi peuvent être incorporées dans la constitution du second réseau polymérique. Ainsi un macro-réseau réticulé est obtenu.

#### 4.1 Modification de surface par NMP2

La synthèse de copolymère à bloc par photo-RDRP est régulièrement utilisée pour fonctionnaliser des surfaces. Le plus souvent, une surface non polymère (type silice) est fonctionnalisée par des photoamorceurs, et joue le rôle de macroamorceur pour la synthèse d'un premier type de polymère vivant. Après lavage, le système peut servir de macro-photoamorceur après l'ajout d'un second monomère. Ces techniques permettent notamment de synthétiser des polymères en brosse, des gradients de polymères grâce à l'utilisation de filtres. Cependant, ces techniques impliquent des étapes de greffage sur des surfaces qui compliquent l'élaboration de tels matériaux.<sup>52-55</sup>

Récemment, le caractère vivant de la photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP2 : *Nitroxide Mediated PhotoPolymerization*) a été exploité afin de modifier des surfaces de polymères dans le cadre d'une collaboration entre les groupes de Didier Gigmes, de Jacques Lalevée et d'Olivier Soppera.<sup>56,57</sup> Typiquement, cette approche s'inspire du mode de la polymérisation contrôlée par les nitroxydes en mode thermique. L'étape d'amorçage est assurée par une alcoxyamine photosensible. Celle-ci porte un chromophore et est irradiée à la longueur d'onde d'excitation de celui-ci. Un transfert énergétique s'effectue ensuite au sein de la molécule et une rupture homolytique de la liaison NO-C s'effectue. Un radical nitroxyde et un radical alkyle sont alors libérés. Le radical alkyle amorce la polymérisation par réaction avec un monomère. La chaîne en croissance formée est piégée de manière réversible par le radical nitroxyde. Cela interrompt alors la polymérisation en formant une macroalcoxyamine photosensible. Le matériau polymère est ensuite lavé et mis en présence d'un second monomère. Puis le mélange est irradié, induisant à nouveau une rupture de la liaison NO-C. La chaîne en croissance précédemment synthétisée, est de nouveau réactive et réagit avec les monomères présents dans le milieu. En fin de polymérisation, les chaînes polymères sont terminées par un fragment nitroxyde (schéma 1.24).

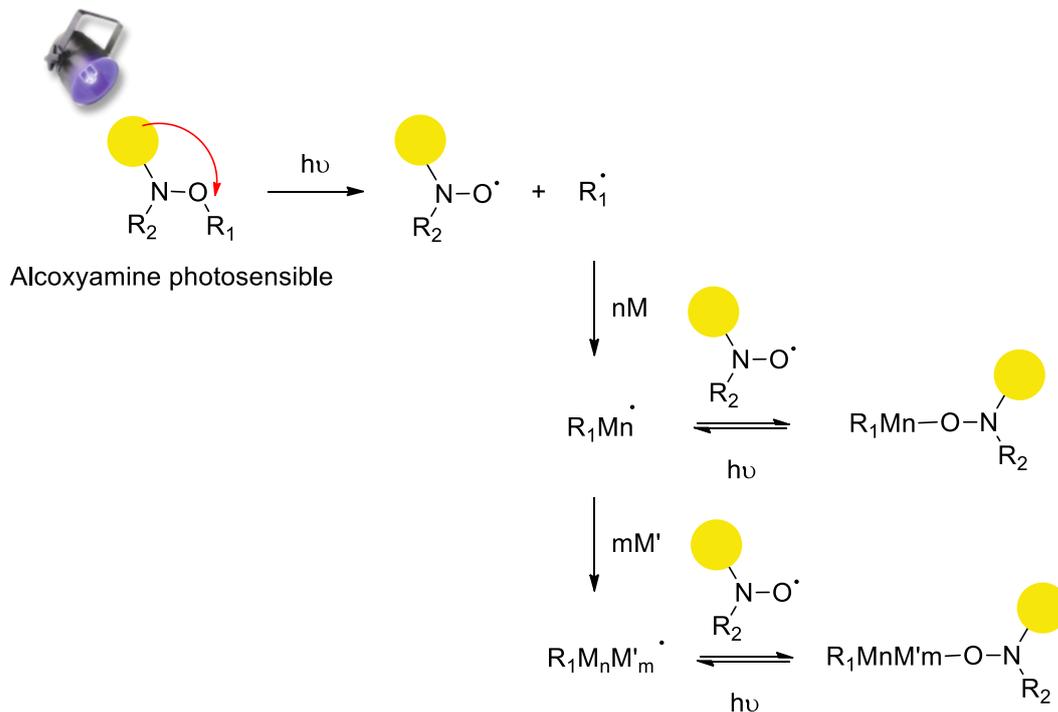


Schéma 1.24 : Principe de la synthèse de copolymère à bloc par NMP2.

Une expérience de texturation de surface de polymère grâce à la NMP2 a été réalisée. Le principe est de synthétiser un premier polymère puis d'en modifier ses propriétés de surfaces. L'expérience se passe en deux temps (figure 1.2). D'abord, une résine de diméthacrylate de bisphénylglycidyle A (BisGMA : *bisphenol A-glycidyl methacrylate*) et de diméthacrylate de triéthylène glycol (TEGDMA : *triethylene glycol dimethacrylate*) (BisGMA/TEGDMA, 70/30 w/w) est polymérisée grâce à une alcoxyamine portant un chromophore benzophénone sous irradiation UV en laminé (a). Puis le matériau obtenu est lavé et mis en présence de TMPTA. Le mélange polymère solide/monomère est irradié de façon homogène (b) ou sélective via l'usage de masque (c) en absence d'oxygène. Des analyses ont montré que deux couches de polymères de 1500 nm d'épaisseur chacune ont été obtenues après 150 secondes d'irradiation. Ces expériences ont montré que le réamorçage avait lieu (figure 1.2).

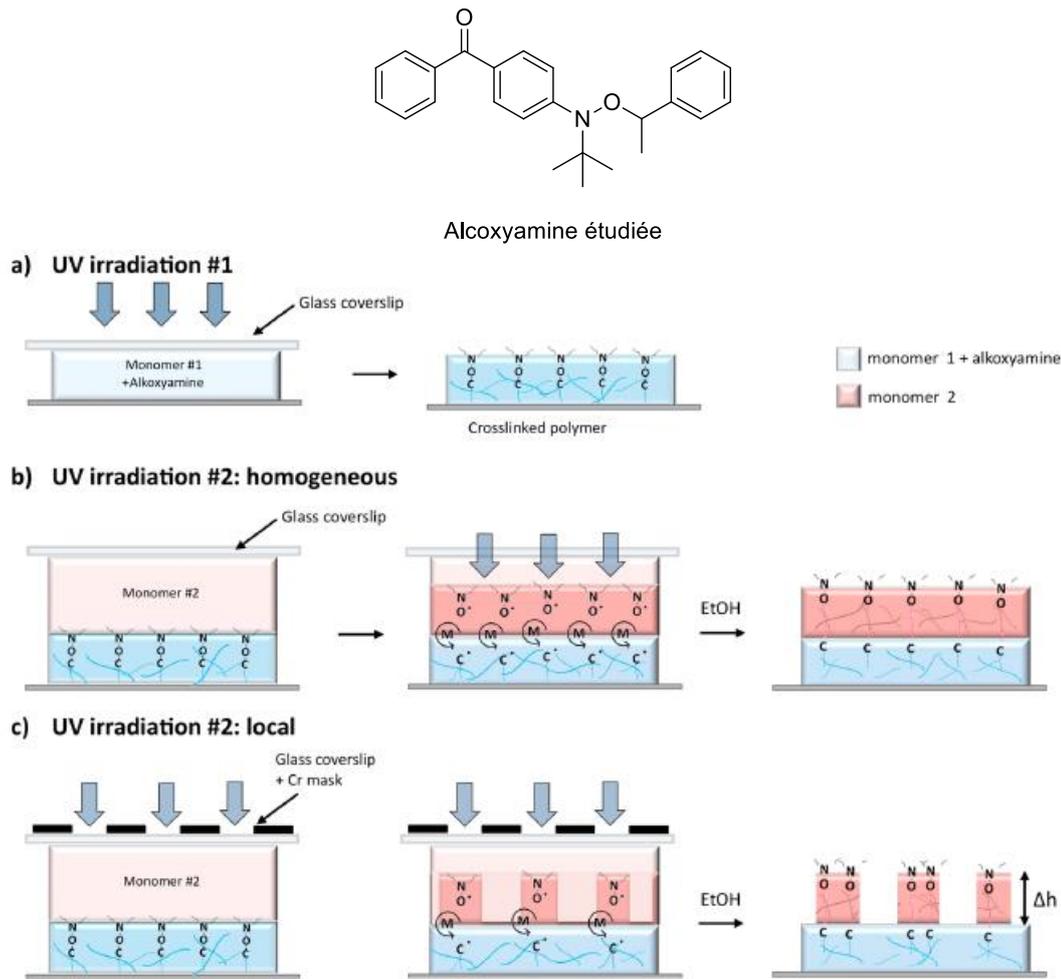


Figure 1.2 : Représentation d'expériences de réamorçage possibles grâce à une alcoxyamine photosensible.<sup>57</sup>

#### 4.2 Usage de monomères polyfonctionnels avec l'écriture laser

Une seconde façon de produire des objets polymères constitués de polymères de natures différentes est d'utiliser des monomères polyfonctionnels. Ces monomères sont très utilisés pour constituer des réseaux de polymères. Ces réseaux permettent par exemple d'accroître la résistance des matériaux formés. L'équipe de Christopher Barner-Kowollik a exploité le fait que, dans le cas de monomères trifonctionnels, les trois fonctions réactives sont rarement impliquées dans le polymère.<sup>58</sup> Ils ont synthétisé un polymère de structure défini grâce à l'écriture laser. L'écriture laser est une méthode versatile pour former des objets en 3D, via une résine de monomère contenant un photoamorceur, selon des coordonnées définies, afin d'obtenir un objet. Ainsi, cette équipe a élaboré une structure en 3D de type ring de boxe en irradiant une résine d'un

premier monomère contenant 0.3 % massique d'Irgacure 369 par un laser. Après lavage, l'objet obtenu est mis en présence d'une seconde résine de monomère contenant le photoamorceur. En surface du premier objet obtenu, des doubles liaisons réactives peuvent être incorporées dans la synthèse du second polymère afin d'obtenir les premières cordes du ring. L'objet obtenu est ensuite mis en présence d'une troisième résine de monomère contenant le photoamorceur. Le système est irradié afin de former un objet de structure définie constitué de trois polymères distincts. Suivant la nature des monomères utilisés une étape de post modification est également possible (figure 1.3).

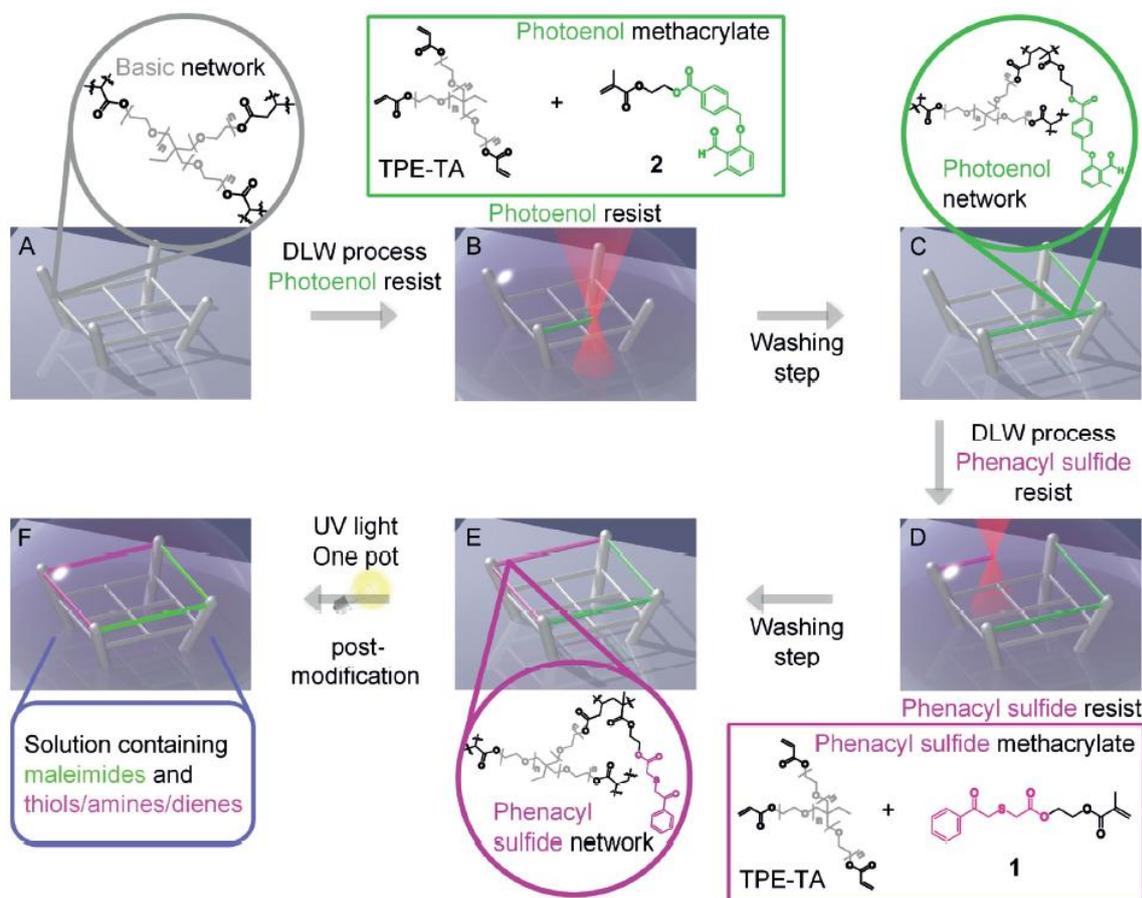


Figure 1.3 : Synthèse d'un ring de boxe par écriture laser.<sup>58</sup>

Dans cette expérience, des monomères polyfonctionnels permettent de former un réseau macromoléculaire. Celui-ci est constitué de trois types de polymères présentant des fonctions différentes. Cependant, l'ajout d'un photoamorceur pour les trois étapes de synthèse est nécessaire.

L'analyse de ces données de la littérature met en évidence que malgré les efforts soutenus dans le domaine de la photopolymérisation, certains verrous scientifiques restent encore à lever.

## **5. Objectifs de la thèse**

Ce travail de thèse a deux objectifs distincts. Dans un premier temps, proposer de nouveaux systèmes de photoamorceurs organiques efficaces dans le domaine du visible. Ceux-ci devront être efficaces à 405 nm afin de permettre la synthèse de polymère en 3D. Dans un second temps, l'approche de la NMP2 sera étudiée afin de synthétiser des objets en 3D grâce à l'écriture laser, puis utiliser ce polymère vivant comme macroamorceur afin d'introduire de manière covalente un polymère de nature différente.

### **5.1 Synthèse de photoamorceur portant un motif sel d'iodonium**

Les chromophores naphthalimides ont été étudiés dans le cadre de la collaboration entre l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille et l'Institut des Sciences du Matériaux de Mulhouse.<sup>48-50</sup> Il a été montré que ces chromophores étaient photosensibles sous irradiation visible. Il a aussi été mis en évidence que ces molécules étaient particulièrement efficaces en photopolymérisation en présence d'un sel d'iodonium (section 3.3). Plus récemment, un sel d'iodonium portant un chromophore naphthalimide a été synthétisé et étudié (figure 1.4).<sup>59</sup>

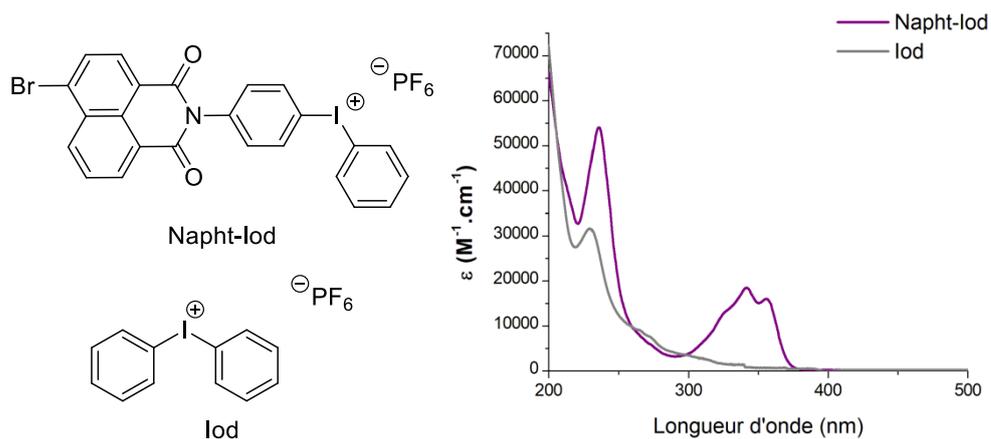


Figure 1.4 : Spectre d'absorption UV-Visible du sel d'iodonium greffé sur un chromophore Naphtalimide [Napht-Iod] =  $1 \times 10^{-5}$  M et d'un sel d'iodonium non substitué [Iod] =  $1 \times 10^{-5}$  M dans l'acétonitrile.

Le spectre UV-Visible montre que le composé Napht-Iod présente deux bandes d'absorption. Une à 240 nm qui correspond à l'absorption du sel d'iodonium et la contribution du naphtalimide à 340 nm. Cette molécule a donc été testée en photopolymérisation en l'irradiant à la longueur d'onde d'absorption du naphtalimide.

Celui-ci a été testé en polymérisation radicalaire du mélange BisGMA/TEGDMA (70/30, w/w) et en polymérisation cationique du divinyl éther de triéthylène glycol (DVE-3) et de la résine EPOX (figure 1.5).

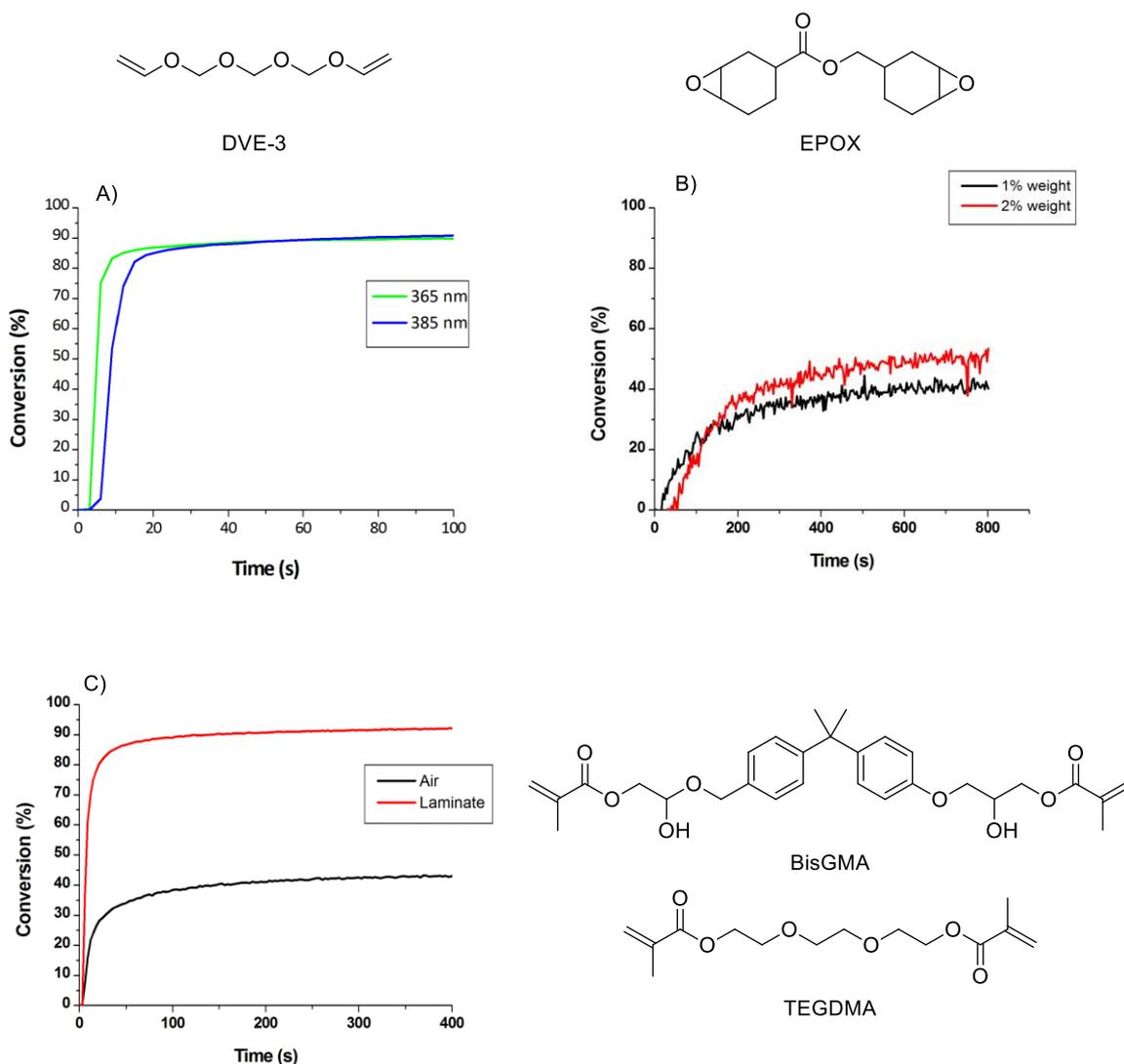


Figure 1. 5 : Profils de polymérisation du A) DVE-3 en laminé sous l'irradiation de LEDs centrées à 365 et 385 nm pendant 100 s en présence de Napht-Iod (1% massique) de B) l'EPOX sous air sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm en présence de Napht-Iod (1 % massique et 2% massique), de C) d'un mélange BisGMA/TEGDMA (70/30) sous air ou en laminé sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm en présence de Napht-Iod (2% massique).

Cette molécule présente d'excellents résultats en photopolymérisation. En effet, Napht-Iod est capable d'amorcer la polymérisation cationique (DVE-3, EPOX) et radicalaire (BisGMA/TEGDMA) sous irradiation à 365 nm. Cependant, cette molécule reste inefficace dans le visible. Par ailleurs, l'acide HPF<sub>6</sub>, formé lors de la photolyse de la molécule, est susceptible de produire de l'acide fluorhydrique particulièrement toxique et corrosif.<sup>60</sup>

Afin de contrer ces deux problèmes, au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à préparer une série de sels d'iodonium greffés sur un chromophore naphthalimide.

L'originalité de ce travail porte tout d'abord sur la mise au point d'une première série de composés opérant à travers un mécanisme de type II par transfert d'électron monocomposant. Notre stratégie a consisté à synthétiser une série de sel d'iodonium greffé sur un chromophore naphthalimide. Ceux-ci varient par la nature du contre-anion. L'effet de la nature du contre-anion a été étudié et les performances des sels d'iodonium ont été comparées au système bicomposant (Naphthalimide + SpeedCure 938) (Schéma 1.25).

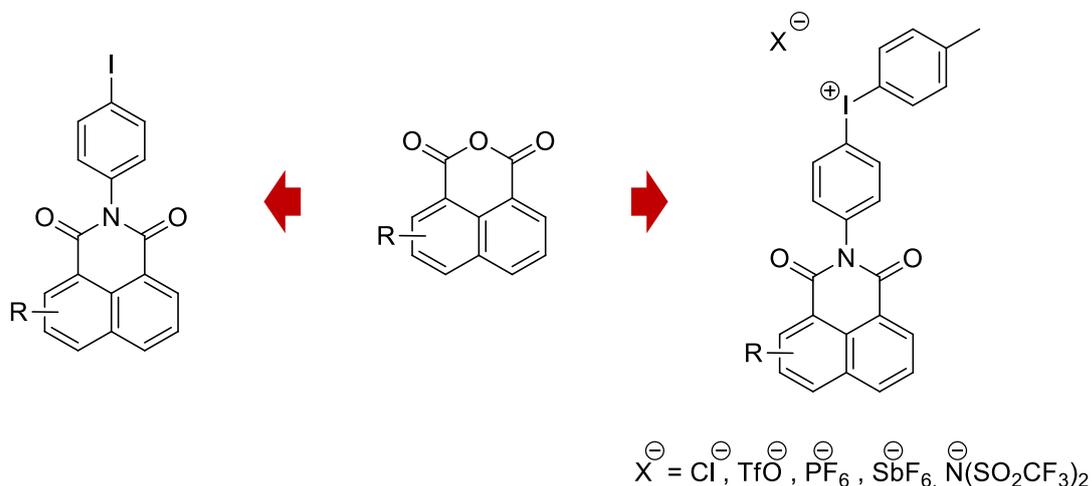


Schéma 1. 25 : Photoamorceurs dérivés de naphthalimide.

## 5.2 Étude du réamorçage grâce à la NMP2

L'étude du réamorçage d'une surface de polymère a été étudiée via la technique de NMP2 (paragraphe 4.1). L'originalité de ce travail de thèse porte sur l'étude du réamorçage à partir d'un objet synthétisé via la NMP2 grâce à l'écriture laser sous irradiation visible (figure 1.6).

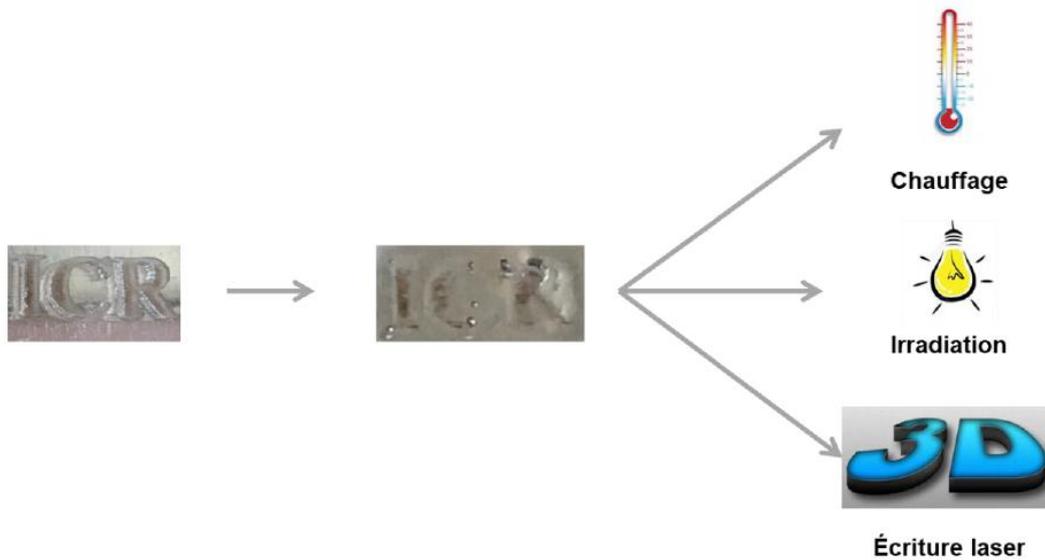


Figure 1.6 : Principe du réamorçage à partir d'objet défini.

L'objectif était d'utiliser l'écriture laser afin de synthétiser un polymère en utilisant une alcoxyamine photosensible comme photoamorceur. Une fois lavé, le polymère obtenu a été immergé dans une solution de monomères. Les possibilités de réamorçage thermique et photochimique, sous l'exposition d'une LED ou grâce à l'écriture laser, ont été étudiées.

### 5.3 Caractéristiques des tests de photopolymérisation.

#### 5.3.1 Cahier des charges d'un photoamorceur.

Les photoamorceurs utilisés en impression 3D doivent présenter une absorption à 405 nm et être réactifs. En effet, lors d'une impression en 3D, le polymère synthétisé doit adhérer sur la plateforme. Si la polymérisation n'est pas suffisamment efficace, le polymère reste soluble dans le monomère, sans adhérer à la plateforme et la polymérisation par couche ne s'effectue pas correctement. Les photoamorceurs doivent présenter aussi de bonnes propriétés de photoblanchiment. En effet, ils ne doivent pas altérer les propriétés du matériau final. De plus, ils ne doivent pas jouer le rôle de filtre interne et donc perturber l'efficacité de la polymérisation. À l'heure actuelle, le

photoamorceur le plus utilisé en impression 3D est l'oxyde de phosphine de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl) (TPO).

### 5.3.2 Composition des résines

Les résines photopolymérisables utilisées en impression 3D sont diverses et dépendent de l'application. Les polymères acrylates présentent de bonnes propriétés de résistance à la température et dans le temps. Par ailleurs, les polyacrylates sont souvent mous, élastiques et transparents. Les polymères méthacrylates sont des matériaux durs et transparents présentant de bonnes propriétés mécaniques. Les polymères époxy sont des matériaux solides et résistants. Des monomères polyfonctionnels permettent d'obtenir des réseaux plus stables et plus résistants. Ainsi, afin d'étudier la réactivité des photoamorceurs, ceux-ci ont été testés dans différentes résines (schéma 1.26) :

- La résine EPOX est une résine commerciale de type époxyde très utilisée en photopolymérisation cationique. En effet, les polymères obtenues ont de bonnes résistances chimiques et présentent de bonnes propriétés mécaniques. Elle servira de référence en polymérisation cationique.
- Le TMPTA est un triacrylate couramment utilisé dans les encres, les adhésifs ou les plastiques. Cette résine sera utilisée afin d'étudier la réactivité des photoamorceurs avec les acrylates
- Le mélange de BisGMA et de TEGDMA (70/30) est une résine méthacrylate réactive et biocompatible. Celle-ci est très visqueuse permettant de limiter l'inhibition à l'oxygène. Elle est, par ailleurs, utilisée en dentisterie. Elle servira de référence pour les méthacrylates.
- Une seconde résine méthacrylate a été utilisée. La résine A1 est commerciale mais pour des raisons de confidentialité, sa composition ne sera pas décrite. Cette résine est particulièrement réactive.

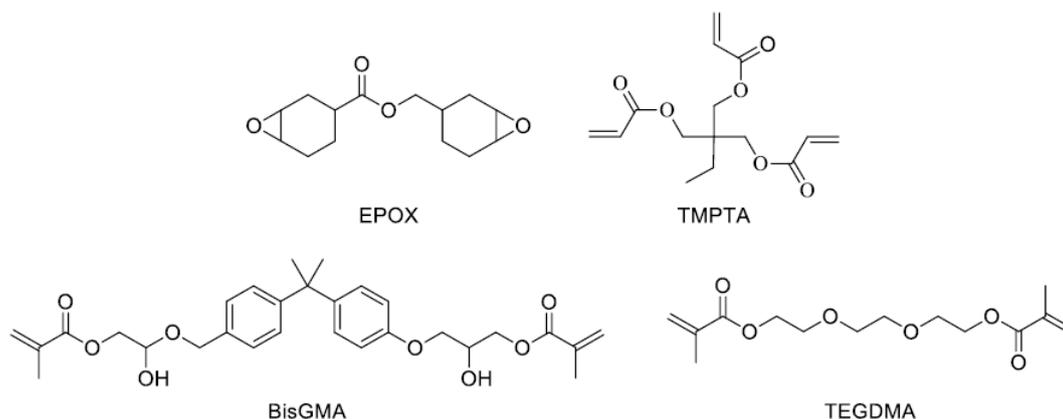


Schéma 1.26 : Monomères utilisés afin de tester la réactivité des photoamorceurs synthétisés.

### 5.3.3 Méthodes analytiques utilisées

Afin de comprendre la réactivité des photoamorceurs, plusieurs expériences peuvent être effectuées. Les propriétés d'absorption du photoamorceurs ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible. L'efficacité de la polymérisation a été suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*).

#### 5.3.3.1 Spectroscopie UV-Visible

Déterminer les domaines d'absorption des photoamorceurs est primordial afin de prévoir leur réactivité. La spectroscopie UV-Visible est une méthode de routine afin de déterminer le domaine de photoréactivité d'une molécule. Les molécules sont irradiées, souvent entre 250 nm et 800 nm (figure 1.7).

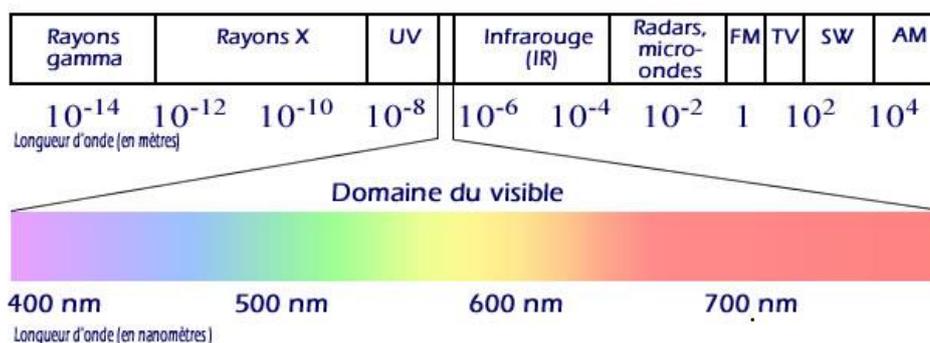


Figure 1.7 : Domaines de longueur d'onde.

Le principe de cette méthode spectroscopique est d'irradier une cuve contenant une solution de photoamorceur de concentration connue, avec une lumière monochromatique d'intensité  $I_0$ . Après avoir traversé la cuve, la lumière est absorbée en partie et a une intensité  $I$  qui est déterminée via un détecteur (figure 1.8).

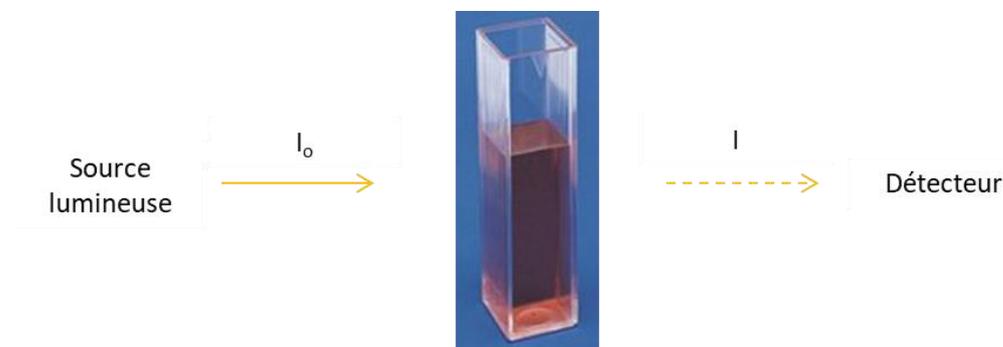


Figure 1. 8 : Principe de la spectroscopie UV-Visible.

Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance  $A$  est donc calculée selon l'équation 1.2.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (1.2)$$

L'absorbance permet de calculer le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  via la loi de Beer-Lambert (équation 1.3).

$$A = \varepsilon l C \quad (1.3)$$

*Avec A, l'absorbance à une longueur d'onde donnée ;  $\varepsilon$ , le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ); l, la longueur de la cuve (cm) et C, la concentration en photoamorceur ( $mol \cdot L^{-1}$ ).*

Le coefficient d'extinction molaire est une donnée caractéristique de chaque molécule pour une longueur d'onde. Un coefficient d'extinction molaire important indique que les transitions électroniques s'effectuent facilement.

### 5.3.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le suivi de la photopolymérisation est possible par FTIR puisque cette technique permet de suivre les signaux infrarouges des monomères à un instant t. Le FTIR peut-être couplé avec des sources énergétiques, telle que des LEDs monochromatiques. Ainsi, le suivi de la polymérisation est possible en temps réel.

Les signaux infrarouges suivis sont ceux des fonctions réactives des monomères. Les doubles liaisons C=C pour les acrylates et les méthacrylates et les fonctions époxydes pour la résine EPOX. La disparition du signal infrarouge des fonctions réactives permet de suivre la polymérisation. Pour les monomères polyfonctionnels, un monomère peut avoir réagi même si certaines de ses fonctions réactives restent libres.

Le taux de conversion à un instant t,  $\tau(t)$ , est calculé à partir de l'absorbance avant irradiation,  $A(0)$ , et de l'absorbance à l'instant t,  $A(t)$  (équation 1.4).

$$\tau(t) = \frac{1-A(t)}{A(0)} * 100 \quad (1.4)$$

*Avec  $A(0)$  et  $A(t)$  représentent l'absorbance des fonctions réactives à  $t = 0$  ou à un instant t.*

Ce travail de thèse a pour but de synthétiser une série de photoamorceurs organiques. Afin d'évaluer l'efficacité des composés en photopolymérisation, ce projet rentre dans le cadre d'un projet de recherche financé par l'Agence Nationale de Recherche impliquant deux équipes de recherche académique, l'équipe de Didier Gigmes de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille et celle du professeur Jacques Lalevée de l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse, ainsi que la société « Photon & Polymers » basée à Mulhouse.

## 6. Bibliographie

- (1) Yang, S. C.; Jin, J. H.; Kwak, S.-Y.; Bae, B.-S. Thermo-Mechanical/Thermal Properties of Photo-Cationic Polymerized Cyclo-Aliphatic Epoxy Hybrid Materials. *Macromol. Res.* **2011**, *19* (11), 1166–1171.
- (2) Zhang, Y.-L.; Chen, Q.-D.; Xia, H.; Sun, H.-B. Designable 3D Nanofabrication by Femtosecond Laser Direct Writing. *Nano Today* **2010**, *5* (5), 435–448.
- (3) Kim, D.; Stansbury, J. W. Kinetic Pathway Investigations of Three-Component Photoinitiator Systems for Visible-Light Activated Free Radical Polymerizations. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47* (3), 887–898.
- (4) Guo, L. J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (4), 495–513.
- (5) Yagci, Y.; Durmaz, Y. Y.; Aydogan, B. Phenacyl Onium Salt Photoinitiators: Synthesis, Photolysis, and Applications. *Chem. Rec.* **2007**, *7* (2), 78–90.
- (6) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH.; Gmbh, C. W. V., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
- (7) Dilling, W. L. The Effect of Solvent on the Electronic Transitions of Benzophenone and Its O- and p-Hydroxy Derivatives. *J. Org. Chem.* **1966**, *31* (4), 1045–1050.
- (8) Natsume, T.; Nishimura, M.; Fujimatsu, M.; Shimizu, M.; Shiota, Y.; Hirata, H.; Kusabayashi, S.; Mikawa, H. Mechanism of Charge-Transfer Polymerization. I. Polymerizations of N-Vinylcarbazole with Some Quinones in a Non-Polar Solvent. *Polym. J.* **1970**, *1* (2), 181–189.
- (9) Norrish, R. G. W.; Kirkbride, F. W. 204. Primary Photochemical Processes. Part I. The Decomposition of Formaldehyde. *J. Chem. Soc. Resumed* **1932**, *0*, 1518–1530.
- (10) Norrish, R. G. W. Part II. Free Radicals of Short Life: Chemical Aspects. A. General and Inorganic. The Primary Photochemical Production of Some Free Radicals. *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 103–113.
- (11) Norrish, R. G. W.; Gordoncrone, H. 362. Primary Photochemical Processes. Part III. The Absorption Spectrum and Photochemical Decomposition of Keten. *J. Chem. Soc. Resumed* *0*, 1533–1539.
- (12) Norrish, R. G. W.; Appleyard, M. E. S. 191. Primary Photochemical Reactions. Part IV. Decomposition of Methyl Ethyl Ketone and Methyl Butyl Ketone. *J. Chem. Soc. Resumed* **1934**, *0*, 874–880.
- (13) Norrish, R. G. W. 318. Primary Photochemical Reactions. Part V. The Spectroscopy and Photochemical Decomposition of Acetone. *J. Chem. Soc. Resumed* **1934**, *0*, 1456–1464.
- (14) Saltmarsh, O. D.; Norrish, R. G. 98. Primary Photochemical Reactions. Part VI. The Photochemical Decomposition of Certain Cyclic Ketones. *J. Chem. Soc. Resumed* **1935**, 455–459.
- (15) Norrish, R. G. W.; Bramford, C. H. 359. Primary Photochemical Reactions. Part VII. Photochemical Decomposition of Iso Valeraldehyde and Di-n-Propyl Ketone. *J. Chem. Soc. Resumed* **1935**, *0*, 1504–1511.
- (16) Decker, C. Photoinitiated Crosslinking Polymerisation. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21* (4), 593–650.
- (17) Fouassier, J.-P.; Morlet-Savary, F.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Ley, C. Dyes as Photoinitiators or Photosensitizers of Polymerization Reactions. *Materials* **2010**, *3* (12), 5130–5142.

- (18) Michaudel, Q.; Kottisch, V.; Fors, B. P. Cationic Polymerization: From Photoinitiation to Photocontrol. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (33), 9670–9679.
- (19) Kaya, K.; Kreutzer, J.; Yagci, Y. Diphenylphenacyl Sulfonium Salt as Dual Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerizations. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2018**, *56* (4), 451–457.
- (20) Grotzinger, C.; Burget, D.; Fouassier, P. J., Jean P. Photopolymerization Reactions Initiated by a Visible Light Photoinitiating System: Dye/Amine/Bis(Trichloromethyl)-Substituted-1,3,5-Triazine. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202* (18), 3513–3522.
- (21) Grotzinger, C.; Burget, D.; Jacques, P.; Fouassier, J. P. Visible Light Induced Photopolymerization: Speeding up the Rate of Polymerization by Using Co-Initiators in Dye/Amine Photoinitiating Systems. *Polymer* **2003**, *44* (13), 3671–3677.
- (22) Kawamura, K.; Schmitt, J.; Barnet, M.; Salmi, H.; Ley, C.; Allonas, X. Squarylium-Triazine Dyad as a Highly Sensitive Photoradical Generator for Red Light. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (38), 12853–12858.
- (23) Dadashi-Silab, S.; Doran, S.; Yagci, Y. Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (17), 10212–10275.
- (24) Schlesinger, S. I. Epoxy Photopolymers in Photoimaging and Photofabrication. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14* (7), 513–515.
- (25) Marek, M.; Toman, L. Light Activated Polymerization of Isobutylene by Friedel-Crafts Catalysts. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1973**, *42* (1), 339–343.
- (26) Toman, L.; Marek, M.; Jokl, J. Spectrophotometric Investigation of the Mechanism of Polymerization of Isobutylene with Vanadium Tetrachloride and Visible Light. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12* (9), 1897–1903.
- (27) Klingert, B.; Riediker, M.; Roloff, A. Light Sensitive Organometallic Compounds in Photopolymerization. *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *7* (3), 109–138.
- (28) Crivello, J. V. Cationic Polymerization — Iodonium and Sulfonium Salt Photoinitiators. In *Initiators — Poly-Reactions — Optical Activity*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1984; Vol. 62, pp 1–48.
- (29) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. Diaryliodonium Salts . A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* **1977**, *10* (6), 1307–1315.
- (30) Crivello, J. V. The Discovery and Development of Onium Salt. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4241–4254.
- (31) Zivic, N.; Bouzrati-Zerelli, M.; Kermagoret, A.; Dumur, F.; Fouassier, J.-P.; Gignes, D.; Lalevéé, J. Photocatalysts in Polymerization Reactions. *ChemCatChem* **2016**, *8* (9), 1617–1631.
- (32) Xiao, P.; Zhang, J.; Dumur, F.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevéé, J. Visible Light Sensitive Photoinitiating Systems: Recent Progress in Cationic and Radical Photopolymerization Reactions under Soft Conditions. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *41*, 32–66.
- (33) Adamson, A. W.; Waltz, W. L.; Zinato, E.; Watts, D. W.; Fleischauer, P. D.; Lindholm, R. D. Photochemistry of Transition-Metal Coordination Compounds. *Chem. Rev.* **1968**, *68* (5), 541–585.
- (34) Mokbel, H.; Anderson, D.; Plenderleith, R.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevéé, 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>.

- (35) Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Telitel, S.; Gignes, D.; Contal, E.; Bertin, D.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Zinc-Based Metal Complexes as New Photocatalysts in Polymerization Initiating Systems. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (5), 1040–1049.
- (36) Wu, W.; Yang, P.; Ma, L.; Lalevée, J.; Zhao, J. Visible-Light Harvesting Pt<sup>II</sup> Complexes as Singlet Oxygen Photosensitizers for Photooxidation of 1,5-Dihydroxynaphthalene. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (2), 228–231.
- (37) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5322–5363.
- (38) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M.-A.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. Green Bulb Light Source Induced Epoxy Cationic Polymerization under Air Using Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II) and Silyl Radicals. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10191–10195.
- (39) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M.-A.; Peter, M.; Morlet-Savary, F.; Gignes, D.; Fouassier, J. P. Efficient Dual Radical/Cationic Photoinitiator under Visible Light: A New Concept. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (9), 1986.
- (40) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M.-A.; Peter, M.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. A Novel Photopolymerization Initiating System Based on an Iridium Complex Photocatalyst. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (12), 917–920.
- (41) Morlet-Savary, F.; Klee, J. E.; Pfeifferkorn, F.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. The Camphorquinone/Amine and Camphorquinone/Amine/Phosphine Oxide Derivative Photoinitiating Systems: Overview, Mechanistic Approach, and Role of the Excitation Light Source. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216* (22), 2161–2170.
- (42) Schneider, L. F. J.; Cavalcante, L. M.; Prahl, S. A.; Pfeifer, C. S.; Ferracane, J. L. Curing Efficiency of Dental Resin Composites Formulated with Camphorquinone or Trimethylbenzoyl-Diphenyl-Phosphine Oxide. *Dent. Mater.* **2012**, *28* (4), 392–397.
- (43) Sanai, Y.; Kagami, S.; Kubota, K. Cross-Linking Photopolymerization of Monoacrylate Initiated by Benzophenone. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2018**, *56* (14), 1545–1553.
- (44) Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Design of New Type I and Type II Photoinitiators Possessing Highly Coupled Pyrene–Ketone Moieties. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (7), 2313.
- (45) Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Variations on the Benzophenone Skeleton: Novel High Performance Blue Light Sensitive Photoinitiating Systems. *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7661–7667.
- (46) Zivic, N.; Zhang, J.; Bardelang, D.; Dumur, F.; Xiao, P.; Jet, T.; Versace, D.-L.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; et al. Novel Naphthalimide–Amine Based Photoinitiators Operating under Violet and Blue LEDs and Usable for Various Polymerization Reactions and Synthesis of Hydrogels. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (2), 418–429.
- (47) Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Blue Light Sensitive Dyes for Various Photopolymerization Reactions: Naphthalimide and Naphthalic Anhydride Derivatives. *Macromolecules* **2014**, *47* (2), 601–608.
- (48) Zhang, J.; Zivic, N.; Dumur, F.; Xiao, P.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Gignes, D.; Lalevée, J. UV-Violet-Blue LED Induced Polymerizations: Specific Photoinitiating Systems at 365, 385, 395 and 405 Nm. *Polymer* **2014**, *55* (26), 6641–6648.

- (49) Zhang, J.; Zivic, N.; Dumur, F.; Xiao, P.; Graff, B.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. A Benzophenone-Naphthalimide Derivative as Versatile Photoinitiator of Polymerization under near UV and Visible Lights. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (3), 445–451.
- (50) Xiao, P.; Dumur, F.; Frigoli, M.; Tehfe, M.-A.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Gimes, D.; Lalevée, J. Naphthalimide Based Methacrylated Photoinitiators in Radical and Cationic Photopolymerization under Visible Light. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (21), 5440.
- (51) Yang, J.; Liao, W.; Xiong, Y.; Wu, Q.; Wang, X.; Li, Z.; Tang, H. Naphthalimide Dyes: Polymerizable One-Component Visible Light Initiators. *Dyes Pigments* **2018**, *148*, 16–24.
- (52) Tsujii, Y.; Ohno, K.; Yamamoto, S.; Goto, A.; Fukuda, T. Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization. In *Surface-Initiated Polymerization I*; Jordan, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2006; Vol. 197, pp 1–45.
- (53) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5437–5527.
- (54) Poelma, J. E.; Fors, B. P.; Meyers, G. F.; Kramer, J. W.; Hawker, C. J. Fabrication of Complex Three-Dimensional Polymer Brush Nanostructures through Light-Mediated Living Radical Polymerization. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (27), 6982–6986.
- (55) Chen, M.; Zhong, M.; Johnson, J. A. Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (17), 10167–10211.
- (56) Telitel, S.; Telitel, S.; Bosson, J.; Spangenberg, A.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Clément, J.-L.; Guillaneuf, Y.; Gimes, D.; Soppera, O. Nitroxide Mediated Photopolymerization: A Versatile Tool for the Fabrication of Complex Multilayer Polyfunctional Copolymer Nanostructures. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1* (5), 1400067.
- (57) Telitel, S.; Telitel, S.; Bosson, J.; Lalevée, J.; Clément, J.-L.; Godfroy, M.; Fillaut, J.-L.; Akdas-Kilig, H.; Guillaneuf, Y.; Gimes, D.; et al. UV-Induced Micropatterning of Complex Functional Surfaces by Photopolymerization Controlled by Alkoxyamines. *Langmuir* **2015**, *31* (36), 10026–10036.
- (58) Claus, T. K.; Richter, B.; Hahn, V.; Welle, A.; Kayser, S.; Wegener, M.; Bastmeyer, M.; Delaittre, G.; Barner-Kowollik, C. Simultaneous Dual Encoding of Three-Dimensional Structures by Light-Induced Modular Ligation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3817–3822.
- (59) Zivic, N.; Bouzrati-Zerrelli, M.; Villotte, S.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Dumur, F.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. A Novel Naphthalimide Scaffold Based Iodonium Salt as a One-Component Photoacid/Photoinitiator for Cationic and Radical Polymerization under LED Exposure. *Polym Chem* **2016**, *7* (37), 5873–5879.
- (60) Allen, K. W.; Cockburn, E. S.; Davidson, R. S.; Tranter, K. S.; Zhang, H. S. Some New Developments in Radiation Curing. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64* (9), 1225–1230.

# Chapitre 2 :

## Synthèse et étude de

### photoamorceurs dérivés

#### de sels d'iodonium

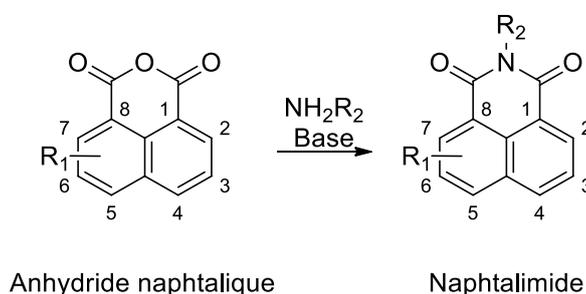
1. Généralités sur le chromophore naphthalimide .....	53
2. Synthèses et études de différents naphthalimides iodés.....	56
2.1 Synthèse des naphthalimides iodés .....	57
2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	60
2.3 Résultats en photopolymérisation .....	62
3. Étude de la réactivité des sels d'iodonium portant un chromophore naphthalimide. ....	73
3.1 Synthèse des sels d'iodonium TfO <sup>-</sup> et PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .....	73
3.2 Photopolymérisation radicalaire d'une résine méthacrylate réactive .....	74
4. Étude de la réactivité des sels d'iodonium en photopolymérisation cationique.	80
4.1 Synthèse des sels d'iodonium chloré, TFSI et SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .....	82
4.2 Spectroscopie UV-visible .....	84
4.3 Résultats en photopolymérisation cationique .....	85
4.4 Études mécanistiques .....	88
5. Complexes de transfert de charge .....	91
5.1 Généralités sur les complexes de transfert de charge .....	91
5.2 Spectroscopie UV-Visible.....	93
5.3 Résultats en photopolymérisation .....	94
5.4 Influence de l'ajout du dioxyde de titane.....	99
5.5 Synthèse de polymère en 3D à 405 nm.....	101
6. Conclusion .....	104
7. Bibliographie.....	106

Le deuxième chapitre de ce manuscrit porte sur la synthèse et l'étude de photoamorceurs de type sels d'iodonium portant un chromophore naphthalimide. Nous présenterons, tout d'abord, les caractéristiques physicochimiques du chromophore naphthalimide. Dans un second temps, nous aborderons la synthèse de l'étude d'une série de naphthalimide afin de déterminer la fonctionnalisation du chromophore naphthalimide étudié. Ensuite, nous étudierons les résultats en photoamorçage radicalaire et cationique de nouveaux sels d'iodonium. Puis, nous regarderons la capacité des sels d'iodonium synthétisés à former des complexes de transfert de charge afin d'optimiser leurs réactivités. Enfin, des tests de polymérisation en 3D seront effectués.

## 1. Généralités sur le chromophore naphthalimide

De par leurs excellentes propriétés d'absorption dans une large gamme de longueur d'onde, les naphthalimides constituent une classe de colorants organiques très importante. Ainsi, ils ont été utilisés en bioimagerie, pour la détection métallique ou la coloration de matériaux à base de polymère.<sup>1-3</sup> Plus récemment, leur performance en photopolymérisation ont été démontrées.<sup>4,5</sup>

Ces molécules tricycliques sont composées d'un motif naphthalène substitué en 1 et en 8 par un cycle à six chaînons formant un imide cyclique (schéma 2.1).



*Schéma 2.1 : Motifs anhydride naphthalique et naphthalimide.*

Leur synthèse s'effectue par simple réaction de condensation entre un anhydride naphthalique et une amine primaire, en présence d'une base. Il existe une large gamme d'anhydride naphthalique substituée. La nature de l'anhydride, ainsi que celle de l'amine, permet de d'obtenir une large variété de chromophore. Les naphthalimides peuvent donc absorber sur une large gamme du spectre UV-Visible entre 300 nm et 600 nm.<sup>4,6,7</sup> Les propriétés d'absorption peuvent être modulées par la nature de la fonctionnalisation de la molécule. Il existe deux positions privilégiées pour fonctionnaliser le motif naphthalimide : l'azote de l'imide et la position 4 du motif naphthalène. Lorsque le naphthalimide est substitué en position 4 par un groupement électro-donneur, une délocalisation électronique est favorisée comme représenté par le schéma 2.2 avec la présence d'une amine.

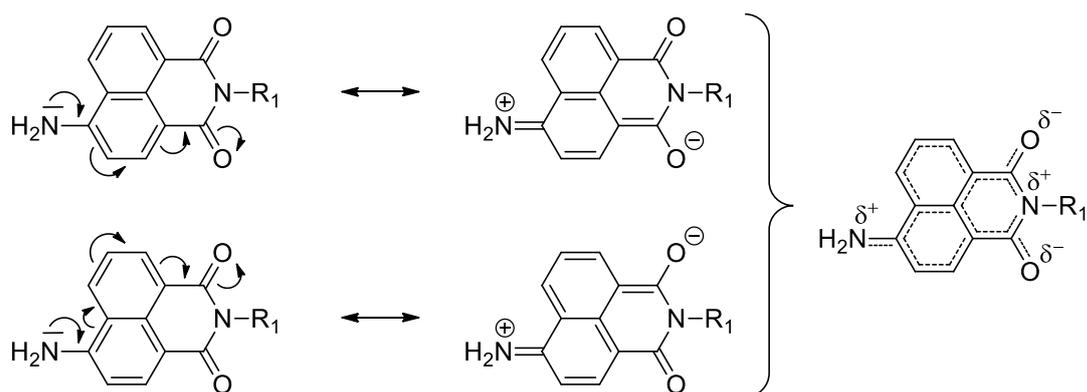


Schéma 2.2 : Représentation schématique des délocalisations électroniques possibles lorsqu'un naphthalimide est substitué en position 4.

Les équipes de Didier Gigmes et de Jacques Lalevée ont étudié de manière approfondie ce chromophore en photopolymérisation (Chapitre 1, paragraphe 3.3). Les résultats obtenus ont confirmé que les naphthalimides étaient de bons chromophores pour la polymérisation sous lumière visible. Il a été démontré que leurs performances étaient améliorées lorsqu'un sel d'iodonium était ajouté au milieu réactionnel, y compris en polymérisation radicalaire.<sup>8</sup>

Comme mentionné précédemment (Chapitre 1, paragraphes 2.2.2 et 2.2.3), les sels d'iodonium sont des amorceurs classiques de la photopolymérisation cationique. Ils présentent une excellente stabilité thermique et sont donc insensibles à l'exothermie de la réaction de polymérisation. Ils sont, par ailleurs, extrêmement réactifs lorsqu'ils sont excités photochimiquement. Cependant, ils absorbent rarement au-delà de 250 nm ce qui limite leur utilisation en tant que photoamorceurs (schéma 2.3).<sup>9</sup>

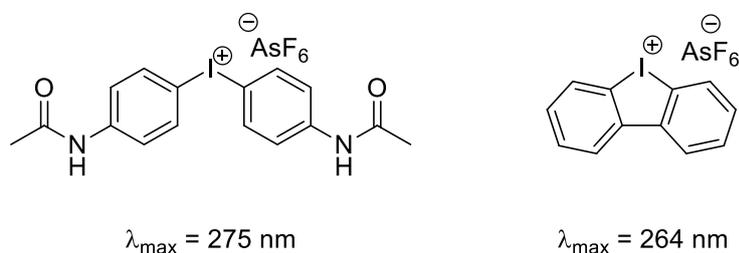


Schéma 2.3 : Sels d'iodonium absorbants au-delà de 250 nm.

Or, dans le domaine industriel, les sources d'irradiation utilisées ont comme longueur d'onde minimale 365 nm, ce qui rend les sels d'iodonium inopérants. En revanche, ce sont d'excellents accepteurs d'électrons. Et leur capacité à servir d'additifs, pour amorcer la photopolymérisation radicalaire et cationique, a été étudié. Ils sont de plus en plus utilisés en présence d'un photosensibilisateur.<sup>10</sup> Ainsi, afin de simplifier la formulation des résines, un sel d'iodonium portant un chromophore bromo-naphtalimide a été étudié (schéma 2.4).

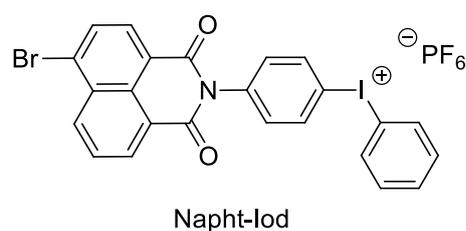


Schéma 2.4 : Sel d'iodonium portant un chromophore bromo-naphtalimide.

Par rapport au système bicomposant naphtalimide + sel d'iodonium, les résultats obtenus en photopolymérisation ont permis de montrer que le système monocomposant conduit à des cinétiques d'amorçage et de polymérisation plus rapides. Ce phénomène très intéressant est probablement lié à une interaction intramoléculaire et est plus efficace comparé au système bicomposant (schéma 2.5).<sup>11</sup>

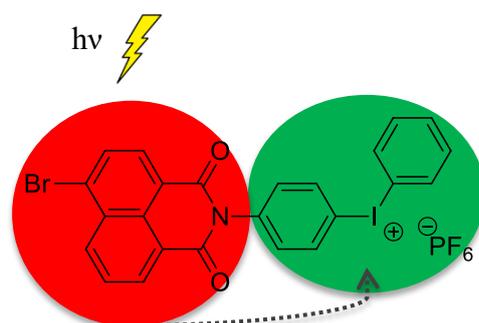


Schéma 2.5 : Transfert énergétique entre le chromophore et le sel d'iodonium.

Cette molécule est très efficace pour amorcer la photopolymérisation radicalaire et cationique à 365 nm et 385 nm mais est inefficace à 395 nm. Ainsi, la photopolymérisation dans le visible est impossible.

Afin de pallier ce problème, nous avons synthétisé de nouveaux sels d'iodonium portant un chromophore naphthalimide différent.

## 2. Synthèses et études de différents naphthalimides iodés.

Les différents d'iodonium (**I**) sont synthétisés par oxydation de l'atome d'iode d'un naphthalimide iodé (**II**) suivie par une substitution électrophile aromatique sur un composé aromatique. Le naphthalimide iodé (**II**) a été obtenu par condensation d'une amine sur un anhydride naphthalique (**III**) (Schéma 2.6).

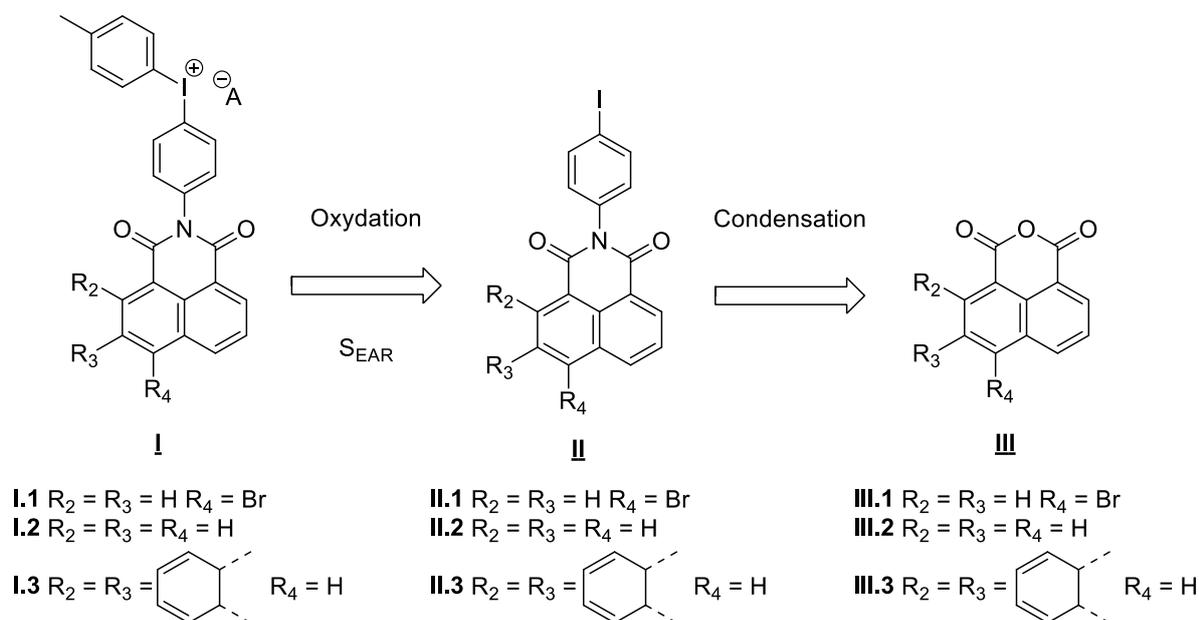


Schéma 2.6 : Stratégie de synthèse des sels d'iodonium.

Afin de sélectionner le chromophore approprié à notre objectif, trois naphthalimides iodés ont été synthétisés. Le chromophore bromé en position 4 du motif naphthalène a servi de précurseur pour le sel d'iodonium précédemment étudié au sein de la collaboration entre notre groupe et celui de Jacques Lalevée. Le chromophore

naphtalimide non substitué a été synthétisé afin de servir de référence. En effet, la substitution d'un chromophore par un atome de brome, comme dans le cas du sel d'iodonium précédemment étudié, a un effet hypsochrome (*i.e.* déplacement de l'absorption vers les longueurs d'onde les plus basses).<sup>12</sup> Par ailleurs, le chromophore naphtalimide dérivé de l'anthracène a également été envisagé, puisque l'augmentation de la conjugaison dans un chromophore a un effet bathochrome. Cependant, la synthèse de tels sels d'iodonium n'a pas pu être achevée. En revanche, les trois naphtalimides **1**, **2** et **3** précurseurs des trois sels d'iodonium ont été synthétisés et étudiés en photopolymérisation (schéma 2.7).

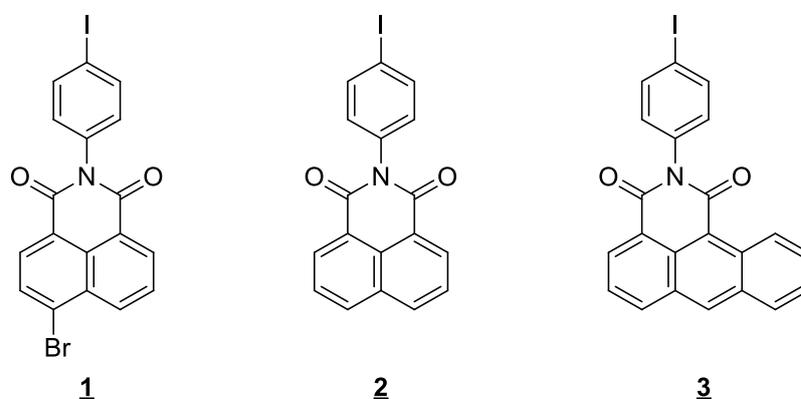
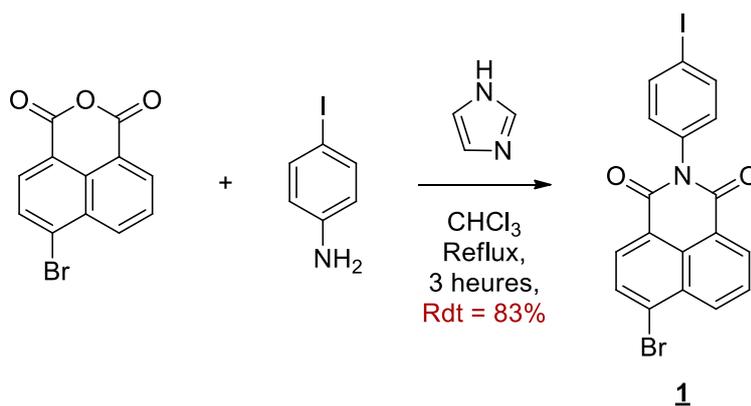


Schéma 2.7 : Naphtalimides iodés.

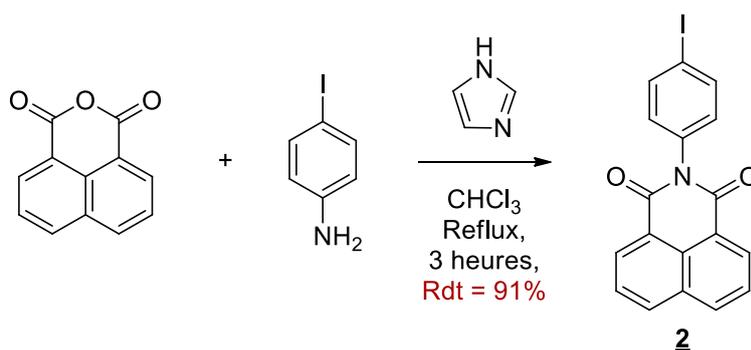
## 2.1 Synthèse des naphtalimides iodés

Le naphtalimide **1** a été synthétisé à partir de l'anhydride 4-bromo-1,8 naphtalique (schéma 2.8).

Schéma 2.8 : Synthèse du naphthalimide **1**.

Cette réaction est une condensation de la 4-iodoaniline sur l'anhydride naphthalique en présence d'imidazole pendant 3 heures dans le chloroforme à reflux pour conduire à la molécule **1** avec un rendement de 83%.

Comme dans le cas du naphthalimide **1**, le naphthalimide **2** a été synthétisé en une étape à partir d'un anhydride commercial, ici l'anhydride 1,8 naphthalique, par réaction de condensation de la 4-iodoaniline. La réaction s'effectue en présence d'imidazole pendant 3 heures dans le chloroforme à reflux et permet l'obtention du naphthalimide **2** avec un rendement de 91% (schéma 2.9).

Schéma 2.9 : Synthèse du naphthalimide **2**.

Le naphthalimide **3** a été synthétisé en 3 étapes à partir de l'anthracène commercial. La première étape est une double acylation de Friedel-Craft du chlorure d'oxalyle sur l'anthracène. Cette réaction est catalysée par le chlorure d'aluminium dans le

dichlorométhane pendant 5 heures à 0°C, puis à température ambiante pendant une nuit. L'intermédiaire **4** est obtenu avec un rendement de 70% (schéma 2.10).

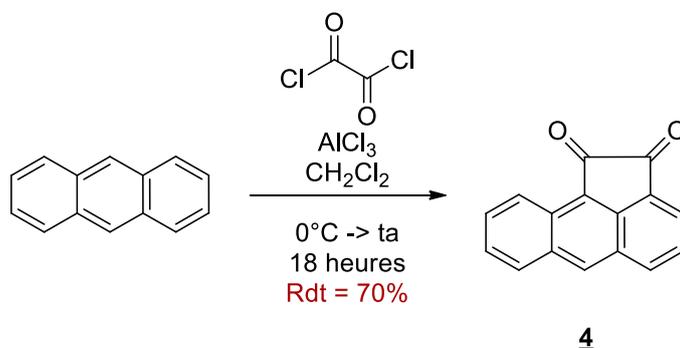


Schéma 2.10 : Synthèse de l'intermédiaire **4**.

La deuxième étape est une oxydation de la dione **4**. L'oxydation est effectuée par un mélange  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  dans un mélange dioxane/ $\text{NaOH}$  à reflux pendant la nuit. L'anhydride anthracénique **5** est obtenu avec un rendement de 78% (Schéma 2.11).

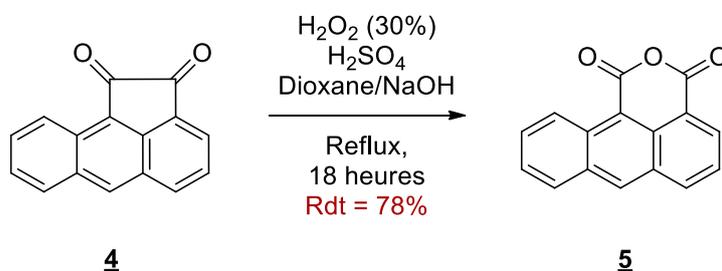
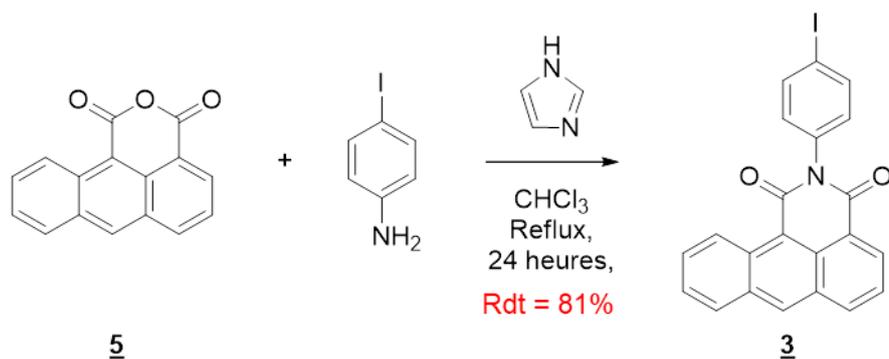


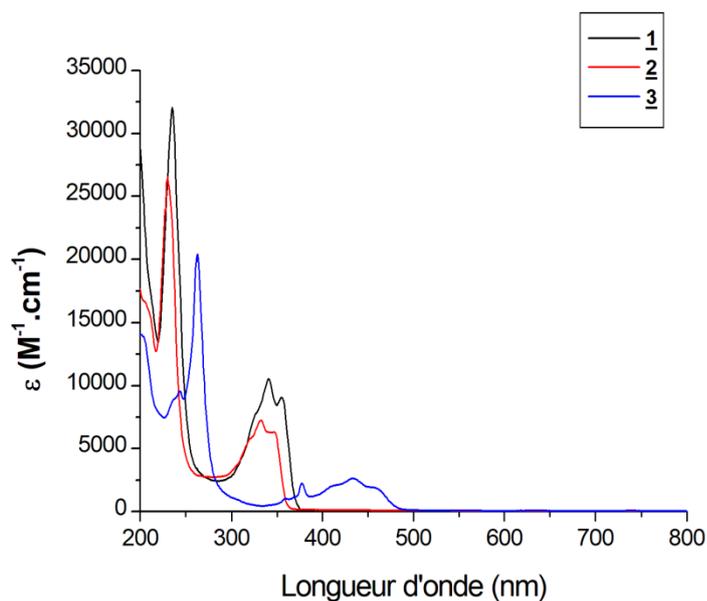
Schéma 2.11 : Synthèse de l'intermédiaire **5**.

La troisième étape est une condensation de la 4-iodoaniline sur l'anhydride anthracénique **5**. Cette étape s'effectue en présence d'imidazole pendant 24 heures dans le chloroforme à reflux. Le naphthalimide **3** est obtenue avec un rendement de 91% (schéma 2.12).

Schéma 2.12 : Synthèse du naphthalimide 3.

## 2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres UV-Visible des trois molécules 1, 2 et 3 ont été enregistrés dans l'acétonitrile. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde sont reportées sur la figure 2.1.

Figure 2.1 : Spectroscopie UV-Visible des naphthalimides 1, 2 et 3 dans l'acétonitrile.

La molécule 1 présente une bande d'absorption entre 220 nm et 265 nm et une bande d'absorption entre 300 nm et 370 nm. Le naphthalimide 2 présente une première bande d'absorption entre 210 nm et 250 nm et une seconde entre 300 nm et 360 nm. La molécule 3 présente deux bandes d'absorption. Une dont le maximum est de 262 nm

( $\epsilon = 20390 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). L'autre entre 380 nm et 480 nm avec un maximum à 433 nm ( $\epsilon = 2628 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Ces bandes sont caractéristiques de transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des naphthalimides.<sup>13</sup> Les coefficients d'extinction molaire pour les maximums d'absorption des différentes molécules sont répertoriés tableau (2.1).

Tableau 2.1 : Tableau récapitulatif de coefficients d'extinction molaire pour les maximums d'absorption des molécules **1**, **2** et **3**.

Colorant	$\lambda_1 \text{ max (nm)}$	$\epsilon(\lambda_1 \text{ max})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_2 \text{ max (nm)}$	$\epsilon(\lambda_2 \text{ max})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
Molécule <b>1</b>	233	31478	340	10511
Molécule <b>2</b>	230	26019	332	7247
Molécule <b>3</b>	262	20390	433	2628

Ces résultats montrent que le brome en position 4 du naphthalimide **1** influe peu sur la longueur d'onde d'absorption du naphthalimide. En effet, les naphthalimides **1** et **2** ont des longueurs d'onde d'absorption similaires. Cependant, la présence de l'atome de brome a un effet hyperchrome (*i.e.* augmentation de la valeur du coefficient d'extinction molaire). Ceci peut s'expliquer par l'effet d'atome lourd. En effet, la substitution d'une molécule par un atome lourd favorise les conversions intersystèmes stabilisant ainsi l'état excité.<sup>14</sup> Par ailleurs, l'augmentation de la conjugaison du naphthalimide **3** a bien un effet bathochrome, puisque son absorbance est décalée d'environ 100 nm par rapport au naphthalimide **2**.

Afin d'anticiper la réactivité des différents naphthalimides, les coefficients d'extinction molaire des différentes molécules ont été relevés à 365 nm, 405 nm et 470 nm (tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des coefficients d'extinction molaire aux longueurs d'onde d'intérêt pour les molécules **1**, **2** et **3**.

Colorant	$\epsilon(365 \text{ nm})$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon(405 \text{ nm})$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon(470 \text{ nm})$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Molécule <b>1</b>	3295	19	14
Molécule <b>2</b>	275	131	89
Molécule <b>3</b>	1005	1791	1147

À 365 nm, le composé **1** présente la meilleure absorption ( $\epsilon = 3295 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). À 405 nm, l'absorbance est résiduelle pour le composé **1** ( $\epsilon = 19 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Le composé **2** absorbe de manière similaire à 365 nm et 405 nm. Le composé **3** absorbe mieux à 405 nm qu'à 365 nm. Enfin à 470 nm, les trois molécules absorbent moins qu'à 405 nm. Le naphthalimide bromé **1** absorbe toujours de manière résiduelle ( $\epsilon = 14 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Le naphthalimide non substitué **2** ( $\epsilon = 89 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) absorbe mieux que le composé **1** et le naphthalimide dérivé de l'anthracène **3** absorbe toujours de façon importante ( $\epsilon = 1147 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

Ces résultats sont conformes à ce que nous supposions. Le naphthalimide non substitué **2** présente une absorbance non négligeable dans le visible, contrairement au naphthalimide bromé **1**. Le naphthalimide **3** présente une absorbance importante à 405 nm, ce qui nous laisse supposer que le naphthalimide **3** sera la molécule la plus efficace à 405 nm.

### 2.3 Résultats en photopolymérisation

Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées dans la résine commerciale méthacrylate A1. Afin d'évaluer les performances de ces composés en tant que photoamorceurs, les expériences de photopolymérisation dans l'UV ont été effectuées à 365 nm et celles dans le visible ont été effectuées à 405 nm, longueur d'onde d'émission des LEDs des imprimantes 3D, et à 470 nm.

## 2.3.1 Impact du sel d'iodonium et de l'acide 4-(diphénylphosphino) benzoïque

Pour évaluer les performances en photopolymérisation radicalaire, les expériences de photopolymérisation ont été effectuées en présence d'un sel d'iodonium commercial, le SpeedCure 938 (SC938) et d'une phosphine, l'acide 4-(diphénylphosphino)benzoïque (4-dppba : *4-(Diphenylphosphino)benzoic acid*) (schéma 2.13). Le rôle de la phosphine est d'inhiber l'effet du dioxygène sur la polymérisation radicalaire.<sup>15</sup>

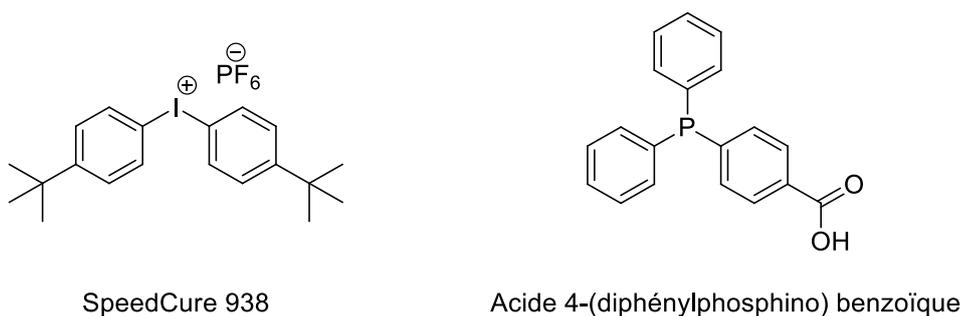


Schéma 2.13 : Structure des additifs utilisés pour la photopolymérisation.

Afin d'évaluer l'efficacité du système naphthalimide, sel d'iodonium (*i.e.* SC938) et phosphine (*i.e.* 4-dppba), trois différentes expériences de photopolymérisation de la résine A1 ont été réalisées. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées sous air, sur des échantillons épais (*i.e.* 1.4 mm) en présence :

- du naphthalimide **1** (0.1% massique), du SC938 (3% massique) et de l'acide 4-(dppba) (2% massique),
- du naphthalimide **1** (0.1% massique) et du SC938 (3% massique),
- du naphthalimide **1** (0.1% massique), et de l'acide 4-(dppba) (2% massique).

Les taux de conversion obtenus après 100 s et les taux de conversion maximum obtenus sont regroupés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Taux de conversion de polymérisation de la résine A1, après 100 s d'irradiation, les taux de conversions maximum, ainsi que la durée de polymérisation obtenus sous irradiation de LED centrée à 365 nm, sous air, en présence du naphthalimide **1** (0.1% massique), de SC938 (3% massique) et 4-dppba (2% massique) ou du naphthalimide **1** (0.1% massique) et de SC938 (3% massique), ou du naphthalimide **1** (0.1% massique) et 4-dppba (2% massique).

Système	<b>1</b> + SC938 + 4-dppba	<b>1</b> + SC938	<b>1</b> + 4-dppba
Cf (100 s)	17%	2%	0%
Cf max (t(s))	60% (1100 s)	66% (1600 s)	3% (600 s)
Durée de polymérisation (s)	1050	1500	NP

Les expériences de photopolymérisation montrent que l'ajout de la phosphine accélère la photopolymérisation. En effet, la polymérisation dure environ 500 secondes de moins lorsqu'on ajoute une phosphine dans le milieu réactionnel. Cependant, la conversion finale est similaire avec ou sans phosphine. Donc, celle-ci n'influe pas sur le rendement de la polymérisation mais sur le temps d'inhibition. Lorsque l'on travaille avec des phosphines pour inhiber l'effet du dioxygène, celles-ci réagissent avec les radicaux peroxydes résultant de la réaction entre les radicaux alkyles et le dioxygène. Ainsi, le temps d'inhibition est dépendant de la vitesse de formation des radicaux. Plus celui-ci est court, plus les radicaux sont produits rapidement (schéma 2.14).

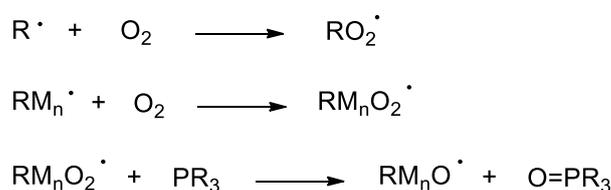


Schéma 2.14 : Réactions impliquées lors de l'inhibition par l'oxygène en présence de phosphine en polymérisation radicalaire.

Les radicaux alkyles, formés lors de l'amorçage ou de la propagation, sont susceptibles d'être piégés avec le biradical dioxygène conduisant à la formation de radicaux peroxydes. Ceux-ci sont stables et inertes par rapport aux monomères mais peuvent réagir avec des phosphines. Le phosphore présente, en effet, une grande affinité

pour l'oxygène, et la formation de l'oxyde de phosphine est donc favorisée. Les radicaux alcoxyles alors produits sont de nouveau réactifs vis-à-vis des monomères présents dans le milieu.

Par ailleurs, l'utilisation d'un sel d'iodonium est nécessaire pour amorcer la photopolymérisation. En effet, lorsque le système photoamorçant est constitué du naphthalimide (0.1% massique) et du 4-dppba (2% massique), la polymérisation ne s'amorce pas (figure 2.2).

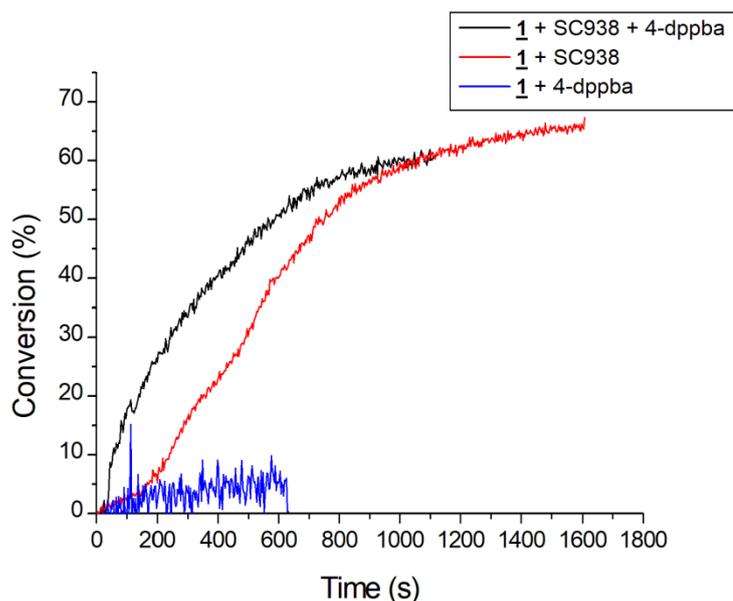


Figure 2.2 : Profils de polymérisation de la résine A1, sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm pendant 1800 s en présence du naphthalimide **1** (0.1% massique), du SC938 (3% massique) et de 4-dppba (2% massique).

Des résultats similaires ont été obtenus pour les naphthalimides **2** et **3**. Ces expériences montrent que l'ajout de phosphine est nécessaire pour minimiser l'impact du dioxygène sur la polymérisation radicalaire, et que les naphthalimides sont inefficaces pour amorcer la polymérisation sans ajout d'additif. Ainsi, les expériences de photopolymérisation ont été effectuées en présence de 3% massique de SC938 et de 2% massique de 4-dppba, sous air.

2.3.2 Résultats de la photopolymérisation radicalaire amorcée par le naphthalimide **1**

Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées sous air, en échantillons épais (*i.e.* 1.4 mm), en présence de 0.1% massique du naphthalimide **1**, de 3% massique du SC938 et de 2% massique du 4-dppba. Le suivi de la polymérisation s'est effectué par FTIR sous irradiation de LEDs centrées à 365 nm, 405 nm et 470 nm. Les taux de conversion obtenus à  $t = 100$  s, le taux de conversion maximum obtenus, ainsi que la durée de polymérisation sont rassemblés dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Taux de conversion de polymérisation de la résine A1, après 100 s d'irradiation et taux de conversion maximum, ainsi que la durée de polymérisation obtenus sous irradiation de LEDs centrées à 365 nm, 405 nm et 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **1** (0.1% massique), de SC938 (3% massique) et 4-dppba (2% massique).

$\lambda$ (nm)	365	405	470
<b>Cf (100 s)</b>	17%	73%	2%
<b>Cf max (t(s))</b>	60% (1100 s)	75% (140 s)	53% (1200 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	1050	20	270

Sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm, le composé étudié a montré une bonne capacité à amorcer la réaction de polymérisation avec un taux de conversion final de 60% obtenu après 1100 secondes. Ce premier résultat nous a donc incité à augmenter progressivement la longueur d'onde d'émission de la source d'irradiation utilisée. À 405 nm, une meilleure conversion a été obtenue ( $\tau(140 \text{ s}) = 75\%$ ) en 140 secondes d'irradiation. Le processus de polymérisation, en tant que tel, ne prend que 20 secondes alors qu'il prend 1050 secondes à 365 nm. Ainsi, même si l'absorbance est moindre à 405 nm, la polymérisation est plus efficace qu'à 365 nm. En revanche, sous irradiation centrée à 470 nm, la polymérisation ralentit et la conversion chute ( $\tau(1200 \text{ s}) = 53\%$ ). À 470 nm, l'absorption résiduelle permet d'initier la polymérisation, mais le temps d'inhibition est important, de l'ordre de 400 secondes et le processus polymérisation dure 270 secondes (figure 2.3).

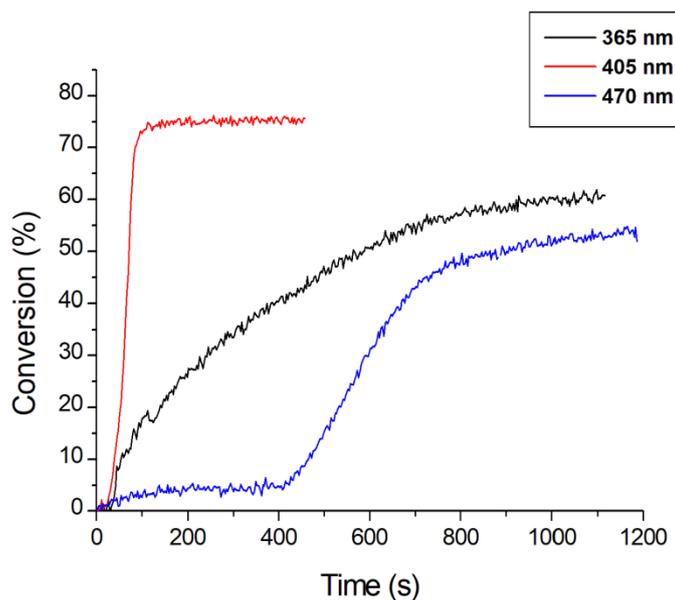


Figure 2.3 : Profils de polymérisation de la résine A1, sous l'irradiation de LEDs centrées à 365 nm, à 405 nm et 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **1** (0.1% massique), du SC938 (3% massique) et de 4-dppba (2% massique).

Compte tenu des valeurs de coefficients d'extinction molaire à 365 nm et à 405 nm, la réactivité à 365 nm est surprenante. En effet, on pourrait penser qu'à 365 nm, les performances de polymérisation seraient les meilleures. Pour expliquer cela, plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Le naphthalimide **1** peut se dégrader à 365 nm, ou l'absorbance à 365 nm du composé **1** est telle que, les sous-produits formés, lors de la photolyse de ce composé, jouent le rôle de filtre interne. À 470 nm, la réactivité est en accord à celle attendue. En effet, le composé **1** est capable d'amorcer la polymérisation, mais le temps d'inhibition est long, caractéristique d'une formation lente des radicaux à cette longueur d'onde.

### 2.3.3 Résultat de photopolymérisation radicalaire initiée par le naphthalimide **2**.

L'évaluation des performances de polymérisation a été effectuée dans une résine de composition similaire à celle utilisée pour tester le naphthalimide **1** en échantillon épais (*i.e.* 1,4 mm), sous air. Le naphthalimide **2** (0.1% massique), le SC938 (3% massique) et la phosphine 4-dppba (2% massique) ont été dissous dans la résine méthacrylate A1. La polymérisation est suivie par FTIR, sous irradiation de LEDs centrées à 365 nm, 405 nm

et 470 nm. Les taux de conversion obtenus à  $t = 100$  s, les taux de conversion maximum obtenus, ainsi que la durée de polymérisation sont rassemblés dans le tableau 2.5.

*Tableau 2.5 : Taux de conversion de polymérisation de la résine A1, après 100 s d'irradiation, les taux de conversions maximum, ainsi que la durée de polymérisation obtenus sous irradiation de LEDs centrées à 365 nm, 405 nm et 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **2** (0.1% massique), de SC938 (3% massique) et 4-dppba (2% massique).*

$\lambda$ (nm)	365	405	470
<b>Cf (100 s)</b>	18%	10%	0%
<b>Cf max (t(s))</b>	41% (365 s)	52% (210 s)	50% (1500 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	365	115	1225

Sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm, le taux de conversion final obtenu est de 41%. Cependant, le matériau final est sec au touché. Ce test qualitatif montre que la majorité des monomères est piégé dans le réseau polymère formé. À 405 nm, le processus de polymérisation est plus rapide qu'à 365 nm ( $t_{\text{polym}}(365 \text{ nm}) = 365 \text{ s}$ ,  $t_{\text{polym}}(405 \text{ nm}) = 115 \text{ s}$ ). De plus, la conversion finale est de 52% et donc plus importante qu'à 365 nm. Ce résultat nous a conduit à examiner des longueurs d'onde d'irradiation plus importantes. Sous l'irradiation d'une LED centrée à 470 nm, le processus de la polymérisation est lent de l'ordre de 1225 secondes. De plus, le temps d'inhibition est de 660 secondes. Cependant, la conversion finale est de 50%, similaire à celle obtenue à 405 nm (figure 2.4).

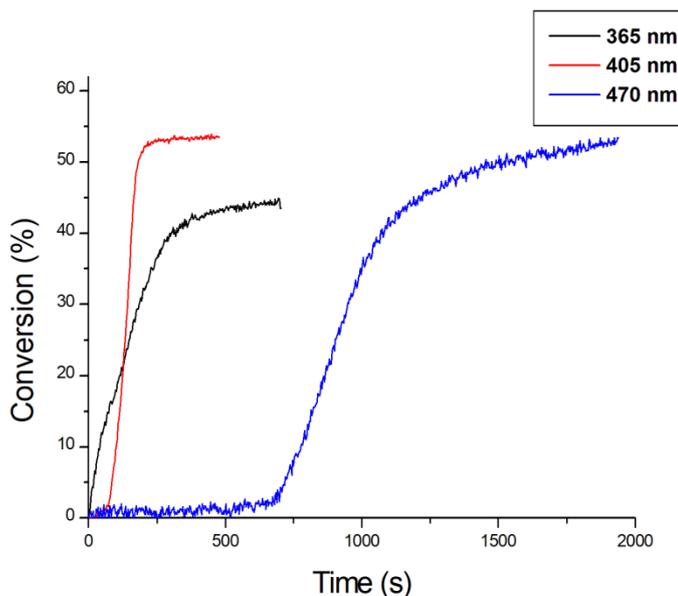


Figure 2.4 : Profils de polymérisation de la résine A1, sous l'irradiation de LEDs centrées à 365 nm à 405 nm et 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **2** (0.1% massique), du SC938 (3% massique) et de 4-dppba (2% massique).

À 405 nm, l'amorçage de la polymérisation par le naphthalimide **2** est plus rapide qu'à 365 nm. De plus, la conversion étant meilleure à 405 nm, les espèces formées au cours de la photopolymérisation peuvent jouer le rôle de filtre interne à 365 nm. À 470 nm, le composé **2** est capable de convertir autant de fonctions réactives qu'à 405 nm. Cependant, comme dans le cas du naphthalimide **1**, l'amorçage de la polymérisation est particulièrement long, indiquant une production de radicaux lente à cette longueur d'onde.

#### 2.3.4 Résultat de photopolymérisation du naphthalimide **3**.

L'évaluation des performances en photopolymérisation du composé **3** a été réalisée de façon similaire aux tests des molécules **1** et **2**. Le naphthalimide **3** (0.1% massique), le SC938 (3% massique) et la phosphine 4-dppba (2% massique) ont été dissous dans la résine A1. La photopolymérisation a été suivie par FTIR, sous irradiation de LEDs centrées à 365 nm, 405 nm et 470 nm, sous air, en échantillon épais (*i.e.* 1.4 mm). Les taux de conversion obtenus à  $t = 100$  s, le taux de conversion maximum, ainsi que la durée de polymérisation sont rassemblés dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Taux de conversion de polymérisation de la résine A1, après 100 s d'irradiation et les taux de conversions maximum, ainsi que la durée de polymérisation obtenus sous irradiation de LEDs centrées à 365nm, 405 nm et 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **3** (0.1% massique), de SC938 (3% massique) et 4-dppba (2% massique).

$\lambda$ (nm)	365	405	470
<b>Cf (100 s)</b>	1%	4%	2%
<b>Cf max (t(s))</b>	60% (760 s)	62% (390 s)	36% (610 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	661	297	313

Après 100 secondes d'irradiation, quelle que soit la longueur d'onde de la LED, aucune polymérisation effective n'est observée. Cependant, de bonnes conversions finales de la résine A1 ont pu être obtenues lorsque le naphthalimide **3** amorce la polymérisation. En effet, à 365 nm, un taux de conversion de 60% est obtenu après 760 secondes, le processus de polymérisation durant 661 secondes. À 405 nm, un taux de conversion similaire (*i.e.* 62%) est obtenu après seulement 390 secondes ( $t_{\text{polym}}(405\text{nm}) = 297$  s). En revanche, à 470 nm, la polymérisation est moins efficace puisqu'une conversion finale de seulement 36% a été obtenue après 610 secondes d'irradiation ( $t_{\text{polym}}(405\text{nm}) = 313$  s) (figure 2.5).

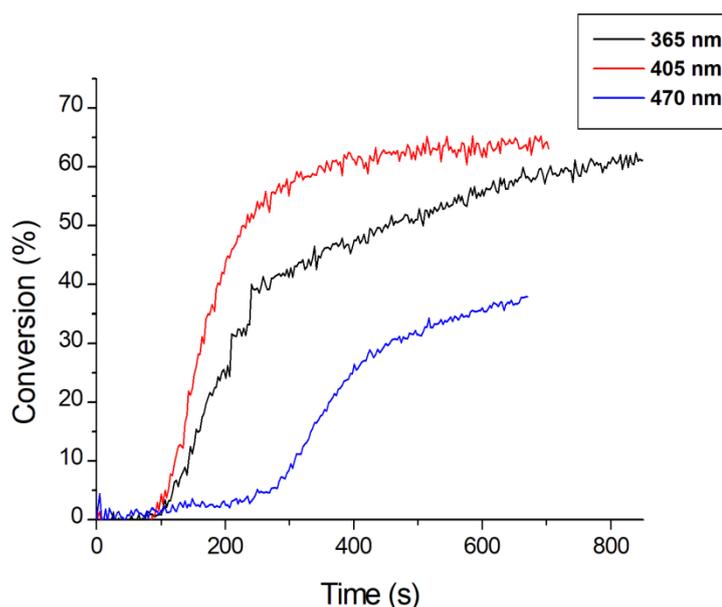


Figure 2.5 : Profils de polymérisation de la résine A1, sous l'irradiation de LEDs centrées à 365 nm, à 405 nm et 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **3** (0.1% massique), du SC938 (3% massique) et du 4-dppba (2% massique).

Malgré les valeurs relativement importantes des coefficients d'extinction molaire (*i.e.*  $\epsilon_{\mathbf{3}(365 \text{ nm})} = 1005 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\mathbf{3}(405 \text{ nm})} = 1791 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\mathbf{3}(470 \text{ nm})} = 1147 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), le composé **3** n'est pas capable d'amorcer efficacement la polymérisation après 100 secondes d'irradiation. Cela peut s'expliquer par une faible solubilisation de la molécule dans la résine de monomère en raison d'interactions  $\pi$ - $\pi$  très importantes entre deux molécules. Cependant, une fois que la polymérisation est amorcée, la conversion est bonne à 365 nm et à 405 nm. En revanche à 470 nm, la vitesse de polymérisation est similaire à celle obtenues à 405 nm, mais le système photoamorçant ne permet pas de convertir efficacement les monomères en polymère.

Pour résumer, la synthèse et l'étude de ces naphthalimides a confirmé que ces composés étaient de bons chromophores pour la photosensibilisation des sels d'iodonium. Ce système naphthalimide/sel d'iodonium est efficace pour l'amorçage de la photopolymérisation radicalaire d'une résine méthacrylique. Les naphthalimides peuvent ainsi être impliqués dans un mécanisme de photoamorçage de type II par transfert d'électrons avec les sels d'iodonium. À 365 nm, les composés **1**, **2** et **3** sont capables d'amorcer la photopolymérisation de la résine méthacrylate. À 405 nm, tous les matériaux obtenus sont secs au toucher, même si les taux de conversion obtenus sont compris entre 52 % et 75 %. Les naphthalimides **1** et **2** ont des réactivités similaires à 470 nm et permettent également d'obtenir des matériaux secs au toucher. Cependant, les temps d'inhibition sont relativement longs. En revanche, le naphthalimide **3** est moins efficace à 470 nm (tableau 2.7). Ainsi, le naphthalimide non substitué **2** est un bon compromis entre la vitesse de polymérisation et le taux de conversion pour la photopolymérisation dans le visible. Les nouveaux sels d'iodonium étudiés portent donc ce chromophore.

Tableau 2.7 : Tableau récapitulatif des conversions maximum et des durées de polymérisation obtenues lors de la polymérisation de la résine méthacrylate A1, sous air, sous irradiation de LEDs centrées à 365 nm, 405 nm ou 470 nm, en présence d'un naphthalimide **1**, **2** ou **3** (0,1% massique), de SC98 (3% massique) et du 4-dppba (2% massique).

$\lambda$ (nm)	365	405	470
<b>Cf<sub>1</sub> max (t(s))</b>	60% (1100 s)	75% (140 s)	53% (1200 s)
<b>Durée de polymérisation (1) (s)</b>	1050	20	270
<b>Cf<sub>2</sub> max (t(s))</b>	41% (365 s)	52% (210 s)	50% (1500 s)
<b>Durée de polymérisation (2) (s)</b>	365	115	1225
<b>Cf<sub>3</sub> max (t(s))</b>	60% (760 s)	62% (390 s)	36% (610 s)
<b>Durée de polymérisation (3) (s)</b>	661	297	313

### 3. Étude de la réactivité des sels d'iodonium portant un chromophore naphthalimide.

#### 3.1 Synthèse des sels d'iodonium TfO<sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

Le contre-anion hexafluorophosphate est classiquement utilisé dans les sels d'iodonium. En effet, ce contre-anion permet au sel d'être très réactif et ce type de sel d'iodonium peut être synthétisé en deux étapes rapides à partir d'un iodophényle.

La première étape consiste à synthétiser un trifluoromethanesulfonate iodonium **6** moins réactif (schéma 2.15).

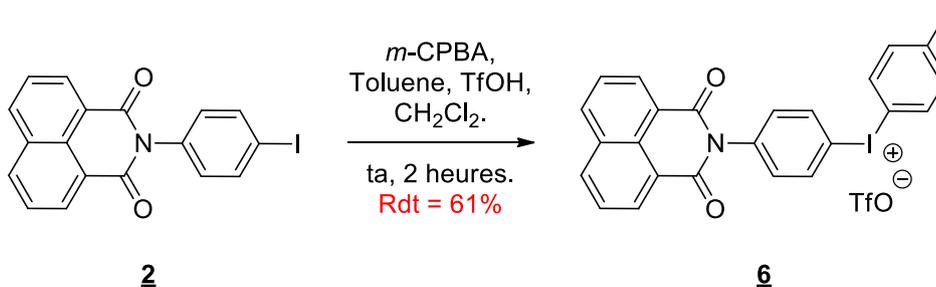
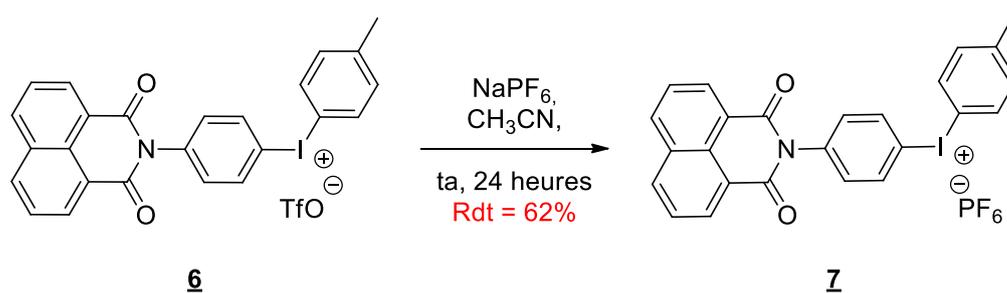


Schéma 2. 15 : Synthèse du sel d'iodonium **6**.

Celui-ci est obtenu par oxydation de l'atome d'iode du naphthalimide **2** par l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA : *meta-chloroperbenzoic acid*), suivi par une substitution électrophile aromatique sur le toluène en présence d'acide trifluorométhanesulfonique (TfOH : *trifluoromethanesulfonic acid*) dans le dichlorométhane pendant 2 heures à température ambiante. Le sel d'iodonium **6** a été obtenu avec un rendement de 61%. Le toluène a été choisi pour la substitution aromatique afin d'éviter un éventuel relargage de benzène lors de la photolyse du sel d'iodonium.

La seconde étape est une métathèse avec un sel d'hexafluorophosphate de sodium (schéma 2.16).



*Schéma 2.16 : Synthèse du sel d'iodonium 7.*

La métathèse est effectuée dans l'acétonitrile à température ambiante pendant 24 heures. Le sel d'iodonium est obtenu avec un rendement de 62%.

### 3.2 Photopolymérisation radicalaire d'une résine méthacrylate réactive

Le spectre UV-Visible a été effectué à une concentration de  $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'acétonitrile. Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés à partir du spectre d'absorption obtenu (figure 2.6).

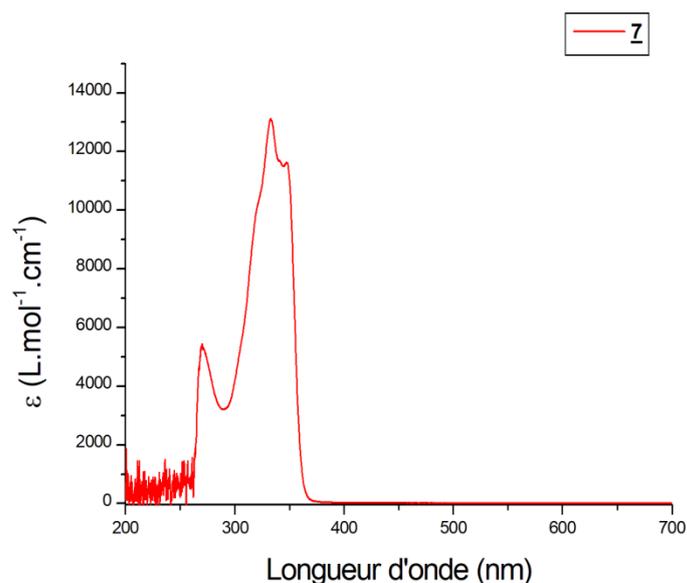


Figure 2.6 : Spectre d'absorption UV-visible du composé **7** dans l'acétonitrile.

Le sel d'iodonium **7** présente deux bandes d'absorption. Une bande entre 260 nm et 290 nm caractéristique de l'absorption du sel d'iodonium, et une bande entre 300 nm et 365 nm caractéristique de l'absorption du naphthalimide. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire aux maxima d'absorption ainsi qu'à 365 nm et 470 nm sont rassemblés dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Valeur des coefficients d'extinction molaire du sel d'iodonium **7** pour les maxima d'absorption ainsi qu'à 365 nm et 470 nm.

Colorant	$\epsilon(271 \text{ nm})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon(333 \text{ nm})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon(365 \text{ nm})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon(470 \text{ nm})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
Molécule <b>7</b>	5428	13112	350	13

Le dérivé d'iodonium **7** présente une absorbance non négligeable à 365 nm et une absorbance résiduelle à 470 nm.

Les premiers tests de photopolymérisation ont été effectués dans la résine méthacrylate A1. Les expériences de photopolymérisation de cette résine ont été réalisées sous air, en échantillons épais (*i.e.* 1.4 mm), en présence du dérivé d'iodonium **7** (0.5%

massique) et de 4-dppba (2% massique) sous l'irradiation de LEDs centrées à 365 nm et 470 nm. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le système naphthalimide 2 (0.1% massique), SC938 (3% massique) et 4-dppba (2% massique). Les taux de conversion obtenus à  $t = 100$  s, le taux de conversion maximum, ainsi que les durées de polymérisation obtenus sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm sont rassemblés dans le tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Taux de conversion de polymérisation de la résine A1, après 100 s d'irradiation, taux de conversions maximum, ainsi que les durées de polymérisation obtenus sous air, sous irradiation d'une LED centrée à 365 nm en présence du naphthalimide 2 (0.1% massique), de SC938 (3% massique) et 4-dppba (2% massique) ou du dérivé d'iodonium 7 (0.5% massique) et du 4-dppba (2% massique).

Systeme	<u>2</u> + SC + 4-dppa	<u>7</u> + 4-dppba
<b>Cf (100 s)</b>	18%	6%
<b>Cf max (t(s))</b>	41% (365 s)	56% (400 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	365	290

À 365 nm, l'amorçage de la polymérisation est plus rapide avec le système tricomposant. En effet, après 100 secondes d'irradiation, la conversion est de 6% pour le système bicomposant et de 18% pour le système tricomposant. Cependant, dès que la polymérisation est amorcée, le système bicomposant est plus efficace. En effet, la conversion finale obtenue avec le système bicomposant est de 56% après 400 secondes d'irradiation et seulement de 41% après 365 secondes d'irradiation avec le système tricomposant. Par ailleurs, le processus de polymérisation dure seulement 290 secondes pour le système bicomposant et 365 secondes pour le système tricomposant (figure 2.7).

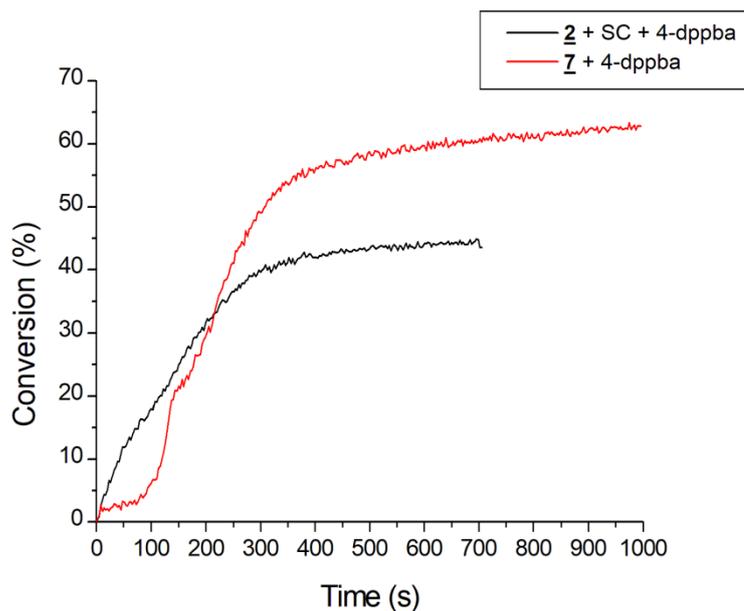


Figure 2.7 : Profils de polymérisation de la résine A1, sous l'irradiation de LED centrée à 365 nm, sous air, en présence du naphthalimide **2** (0.1% massique), du SC938 (3% massique) et de 4-dppba (2% massique), ou du dérivé d'iodonium **7** (0.5% massique) et de 4-dppba (2% massique).

Le temps d'inhibition étant d'environ 100 secondes pour le système bicomposant, cela pourrait indiquer que la formation des radicaux est plus lente dans ce cas. Cependant, la conversion finale est meilleure pour le système bicomposant, ce qui tend à confirmer que des espèces relarguées rapidement pendant la photolyse du naphthalimide **2** jouent le rôle de filtre interne.

Ces résultats nous ont poussés à effectuer les tests de photopolymérisation avec une irradiation de 470 nm. Les taux de conversion obtenus à  $t = 100$  s, les taux de conversion maximum obtenus, le temps d'inhibition ainsi que la durée de polymérisation sont rassemblés dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10 : Taux de conversion de polymérisation de la résine A1, après 100 s d'irradiation, les taux de conversions maximum, temps d'inhibition, et la durée de polymérisation obtenus sous irradiation d'une LED centrée à 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **2** (0.1% massique), de SC938 (3% massique) et 4-dppba (2% massique) ou du dérivé d'iodonium **7** (0.5% massique) et du 4-dppba (2% massique).

Systeme	<b>2</b> + SC98 + 4-dppa	<b>7</b> + 4-dppba
<b>Cf (100 s)</b>	0%	3%
<b>Cf max (t(s))</b>	50% (1500 s)	56% (630 s)
<b>Temps d'inhibition (s)</b>	660	260
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	840	370

À 470 nm, le système bicomposant est plus efficace que le système tricomposant. En effet, la polymérisation est amorcée plus rapidement avec un temps d'inhibition de 260 secondes et une durée de polymérisation de 840 secondes sont obtenus pour le système bicomposant et un temps d'inhibition de 660 secondes et une durée de polymérisation de 370 secondes sont obtenus pour le système tricomposant. De plus, un taux de conversion final de 56% est obtenu au bout de 630 secondes pour le système bicomposant et de 50% au bout de 1500 secondes pour le système tricomposant (figure 2.8).

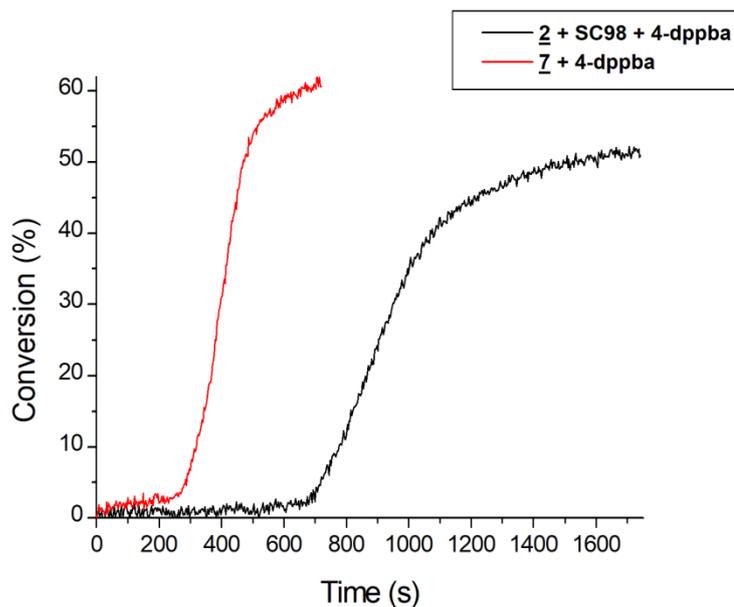


Figure 2.8 : Profils de polymérisation de la résine A1, sous l'irradiation de LED centrée à 470 nm, sous air, en présence du naphthalimide **2** (0.1% massique), du SC938 (3% massique) et de 4-dppba (2% massique), ou du dérivé d'iodonium **7** (0.5% massique) et de 4-dppba (2% massique).

Ces résultats indiquent que l'amorçage de la polymérisation démarre au bout de 260 secondes pour le système bicomposant et 660 secondes pour le système tricomposant. En outre, ils indiquent qu'une conversion maximum est obtenue en 470 secondes avec le système bicomposant et en 840 secondes pour le système tricomposant. Cela indique que la production des radicaux est plus rapide avec le système bicomposant, qui peut s'expliquer par un transfert intramoléculaire plus rapide dans ce cas.

Pour résumer, ces résultats montrent que le sel d'iodonium portant le contre-anion  $\text{PF}_6^-$  est efficace pour amorcer la polymérisation dans le visible de la résine méthacrylate A1. Le système bicomposant est plus efficace que le système tricomposant. En effet, le système bicomposant permet d'obtenir de meilleures conversions à 365 nm et 470 nm ainsi qu'un amorçage de la polymérisation plus rapide à 470 nm. Le principal inconvénient de ce système est l'absence de résultats similaires pour la photopolymérisation de résines moins réactives. En effet, le système bicomposant n'est pas efficace pour amorcer dans le visible la polymérisation cationique de la résine EPOX, ou la polymérisation radicalaire de la résine TMPTA par exemple. Ainsi, la recherche d'un système plus performant est donc nécessaire. Pour ce faire, de nouveaux sels d'iodonium ont été synthétisés afin d'évaluer l'effet du contre-anion sur la photopolymérisation cationique.

#### **4. Étude de la réactivité des sels d'iodonium en photopolymérisation cationique.**

Les sels d'iodonium portant le contre-anion  $\text{PF}_6^-$  sont les plus couramment utilisés en photopolymérisation. En effet, l'usage de ce contre-anion est un bon compromis entre la réactivité en photopolymérisation cationique et entre la difficulté de synthèse. Le contre-anion  $\text{SbF}_6^-$ , bien que plus efficace, est moins utilisé dans les sels d'iodonium en raison de la toxicité de l'antimoine et de leur difficulté de synthèse. Cependant, l'acide libéré après homolyse du sel d'iodonium portant le contre-anion  $\text{PF}_6^-$  est l'HPF<sub>6</sub>. Or, celui-ci est susceptible de libérer du HF qui est extrêmement toxique (Schéma 2.17).<sup>16</sup>



*Schéma 2.17 : Décomposition de l'acide hexafluorophosphate.*

Comme mentionné précédemment (chapitre 1 paragraphe 2.2.3), la nature du contre-anion influe sur la vitesse de propagation de la polymérisation cationique, puisque des paires d'ions sont formés lors de cette étape. Afin de l'optimiser, des interactions ioniques

faibles doivent être formées. Ainsi, si la charge négative du contre-anion est diffuse, la propagation devrait être plus rapide. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact du contre-anion *bis*(trifluorométhane) sulfonimide (TFSI). En effet, la charge négative de l'anion TFSI est délocalisée par effet mésomère sur l'atome d'azote et sur les quatre atomes d'oxygène et est affaibli par l'effet inductif attracteur des six atomes de fluor (schéma 2.18).

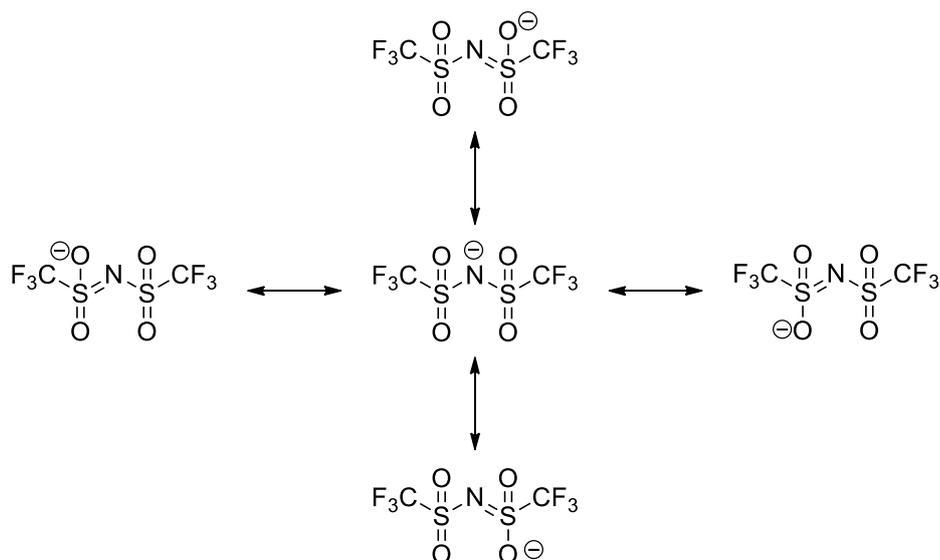


Schéma 2.18 : Formes mésomères de l'anion TFSI.

Afin d'atteindre cet objectif, cinq sels d'iodonium ont été synthétisés variant par la nature du contre-anion. Quatre possédant des contre-anions déjà étudiés : les contre-anions trifluorométhanesulfonate (**6**), hexafluorophosphate (**7**), chlorure (**8**) et hexafluoroantimonate (**9**). Le cinquième possède le contre-anion TFSI (**10**) (schéma 2.19).

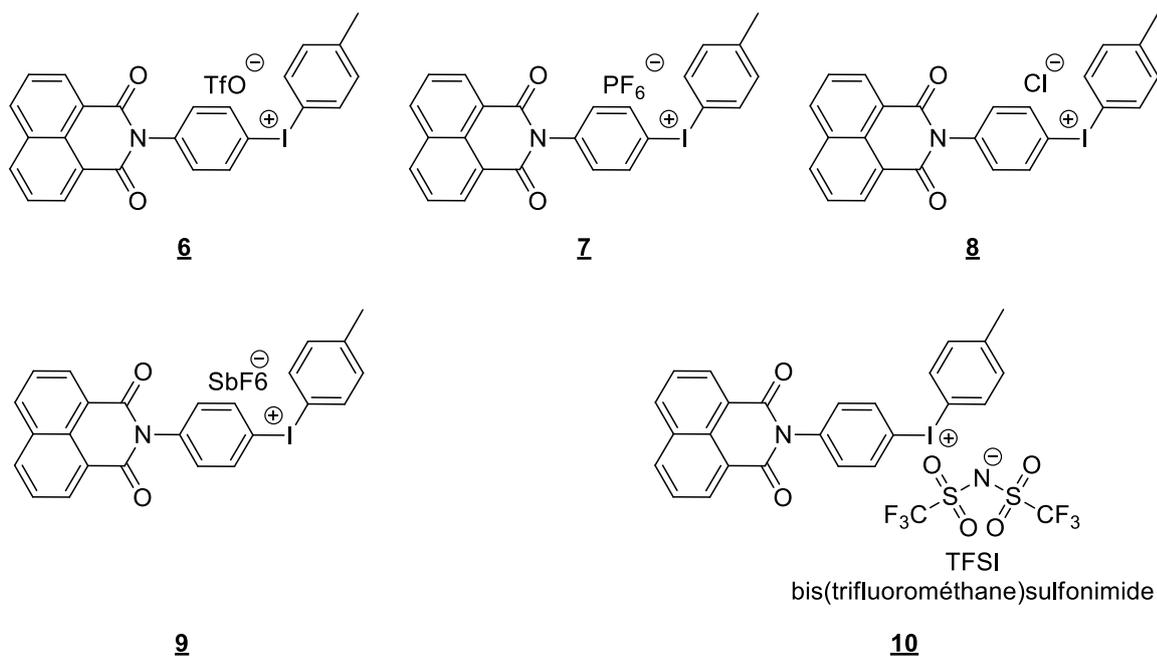
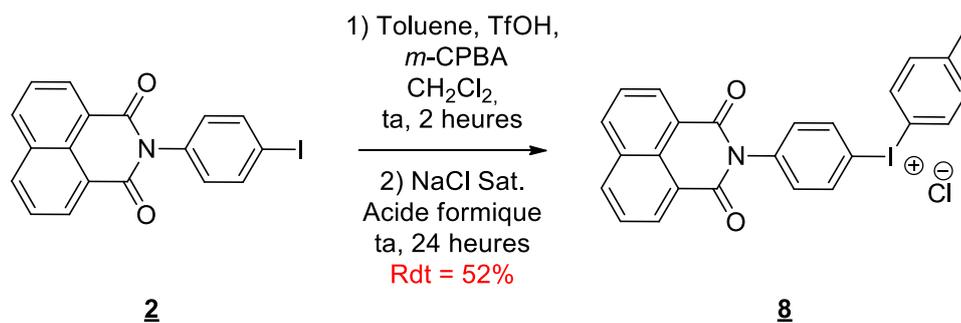


Schéma 2.19 : Sels d'iodonium étudiés.

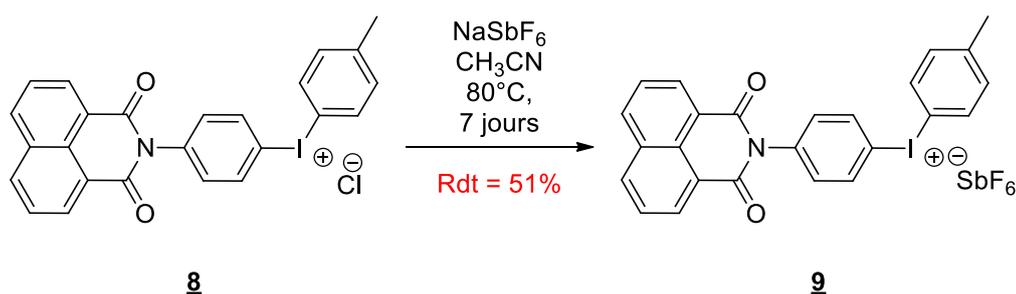
L'impact du contre-anion TFSI sur des sels d'iodonium a déjà été étudié en photopolymérisation radicalaire. Il a été montré que ce contre-anion permet une meilleure solubilité dans les résines acrylates et une bonne capacité à amorcer la polymérisation.<sup>17,18</sup> Par ailleurs, ces sels d'iodonium présentent une cytotoxicité moins importante par rapport à d'autres contre-anions.<sup>18</sup> Cependant, leur effet sur la polymérisation cationique est méconnu. Nous avons donc synthétisé un sel d'iodonium TFSI afin de comparer ses performances en polymérisation cationique avec les sels d'iodonium  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{SbF}_6^-$ .

#### 4.1 Synthèse des sels d'iodonium chloré, TFSI et $\text{SbF}_6^-$

Les sels d'iodonium portant les contre-anions  $\text{SbF}_6^-$  **9** et TFSI **10** ont été synthétisés en trois étapes à partir du naphthalimide **2**. La première étape est la synthèse du sel d'iodonium  $\text{TfO}^-$  par oxydation de l'iode par le *m*-CPBA suivi d'une substitution aromatique sur le toluène en présence de l'acide trifluorométhanesulfonique, puis, sans traitement préalable, une métathèse s'effectue grâce à la saumure dans l'acide formique pendant 24 heures à température ambiante. Le sel d'iodonium **8** est obtenu avec un rendement de 52% (schéma 2.20).

Schéma 2.20 : Synthèse du sel d'iodonium **8**.

Puis, le sel d'iodonium **9** a été obtenu en une étape à partir du sel d'iodonium chloré **8** par métathèse avec un sel d'hexafluoroantimonate de sodium dans l'acétonitrile pendant 7 jours à 80°C. Le sel d'iodonium **9** a été obtenu avec un rendement de 51% (schéma 2.21).

Schéma 2.21 : Synthèse du sel d'iodonium **9**.

Enfin, le sel d'iodonium **10** est obtenu ensuite grâce à une étape de métathèse avec un sel de *bis*(trifluorométhane) sulfonimide de lithium dans l'acétonitrile pendant 24 heures à 40°C. Le sel d'iodonium **10** a été obtenu avec un rendement de 81% (schéma 2.22).

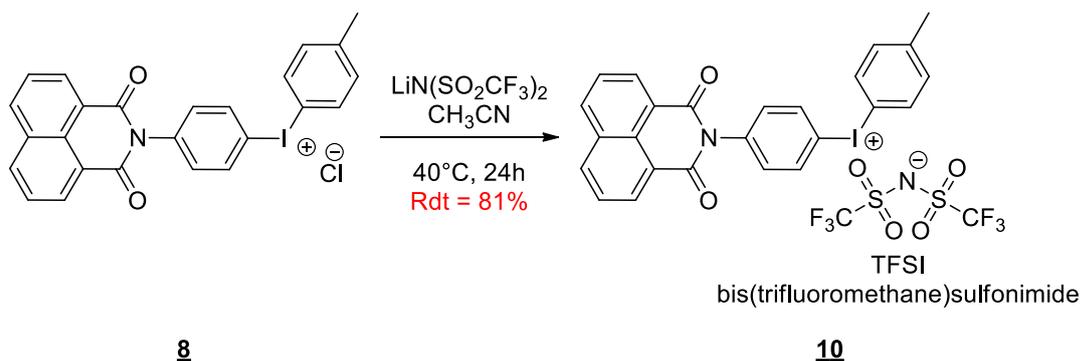


Schéma 2.22 : Synthèse du sel d'iodonium **10**.

#### 4.2 Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-Visible des sels d'iodonium ont été réalisés entre 200 nm et 700 nm. Les sels d'iodonium ont été dissous dans l'acétonitrile et le spectre des coefficients d'extinction molaire obtenu en fonction de la longueur d'onde est présenté et comparé à celui du naphthalimide iodé **2** (figure 2.9).

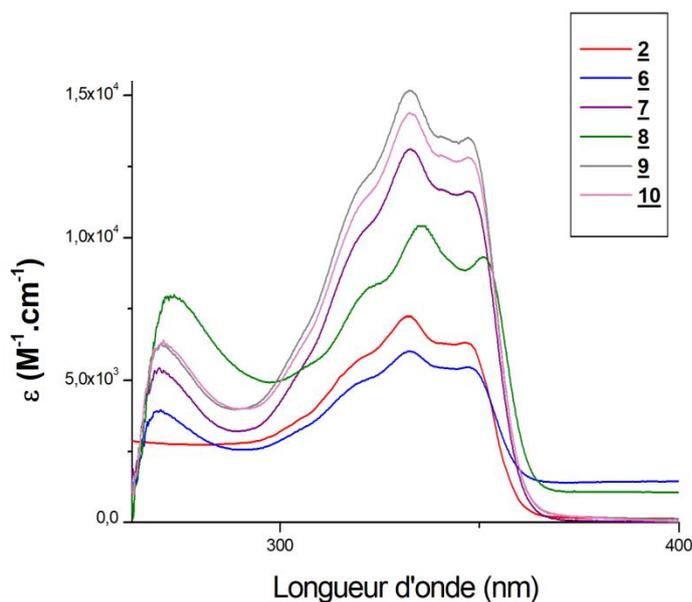


Figure 2.9 : Coefficient d'absorption molaire en fonction de la longueur d'onde des sels d'iodonium **6**, **7**, **8**, **9** et **10** entre 260 nm et 500 nm.

Ces expériences confirment que la nature du contre-anion n'influe pas sur les longueurs d'onde d'absorption du sel d'iodonium. En effet, ces cinq sels d'iodonium

présentent deux bandes d'absorption : une première entre 260 nm et 290 nm avec un maximum d'absorption à 270 nm caractéristique de l'absorption du sel d'iodonium, et une seconde entre 300 nm et 365 nm avec un maximum d'absorption à 333 nm due au motif naphthalimide. En revanche, elles prouvent également que la nature du contre-anion influe sur la valeur du coefficient d'extinction molaire. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire pour les maximums d'absorption ainsi qu'à 365 nm sont répertoriés tableau 2.11.

Tableau 2.11 : Valeur des coefficients d'extinction molaire des sels d'iodonium pour les maxima d'absorption et à 365 nm.

Molécule (Contre-anion)	<u>6</u> (TfO <sup>-</sup> )	<u>7</u> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	<u>8</u> (Cl <sup>-</sup> )	<u>9</u> (SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	<u>10</u> (TFSI)
$\epsilon_{270}$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	3943	5428	7403	6270	6246
$\epsilon_{333}$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	6011	13112	10085	15167	14366
$\epsilon_{365}$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	1468	350	1427	517	547

À 270 nm, le sel d'iodonium portant le contre-anion chlorure 8 présente la meilleure absorption et à 333 nm, il s'agit du sel d'iodonium SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> 9. Le sel d'iodonium portant le contre-anion TFSI 10 présente des coefficients d'extinction molaire légèrement inférieurs à celui du sel d'iodonium portant le contre-anion chlorure à 270 nm et à celui du sel d'iodonium SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> à 333 nm. Ces résultats confirment donc la pertinence d'étudier le contre-anion TFSI en photopolymérisation. À 365 nm, longueur d'onde d'émission choisie pour les tests de photopolymérisation, les sels d'iodonium portant les contre-anions triflate 6 et chlorure 8 présentent la meilleure absorption. Par ailleurs, les cinq sels d'iodonium présentent une absorbance non négligeable à 365 nm.

#### 4.3 Résultats en photopolymérisation cationique

Afin d'étudier l'impact du contre-anion lors de la propagation cationique, les différents sels d'iodonium ont été testés pour amorcer la polymérisation cationique de la résine EPOX. Les tests ont été effectués en utilisant 1% massique des différents sels d'iodonium synthétisés ou de SC938 sous l'irradiation d'une lampe UV centrée à 365

nm, sous air. L'irradiation a commencé 10 secondes après le début de l'enregistrement de l'expérience FTIR. Les premiers tests ont été effectués sur échantillon mince (*i.e.* 25  $\mu\text{m}$ ) les taux de conversion finaux obtenus sont rassemblés tableau 2.12.

Tableau 2.12 : Taux de conversions maximum obtenu pour la résine EPOX sous irradiation d'une lampe UV centrée à 365 nm en présence des dérivés d'iodonium 6, 7, 8, 9, 10 et du SC938 (1% massique) en échantillon mince.

Photoamorceur (contre-anion)	<u>6</u> (TfO <sup>-</sup> )	<u>7</u> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	<u>8</u> (Cl <sup>-</sup> )	<u>9</u> (SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	<u>10</u> (TFSI)	SC938
Cf (max)	5%	51%	NP	35%	45%	13%
(t(s))	(90 s)	(59 s)		(40 s)	(62 s)	(64 s)

Sans surprise, malgré leurs absorbances, les sels d'iodonium portant les contre-anions triflate et chlorure ne permettent pas d'amorcer la polymérisation cationique (NP : non polymérisé). En effet, les liaisons ioniques formées lors de la propagation sont trop fortes pour permettre une propagation cationique efficace. Par ailleurs, le SC938 n'absorbant qu'entre 210 nm et 300 nm, celui-ci ne clive pas pour conduire à un amorçage efficace de la polymérisation dans ces conditions. Les taux de conversion obtenus lors de l'amorçage par les sels d'iodonium PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont similaires. Le taux de conversion maximum obtenu pour le sel d'iodonium portant le contre-anion TFSI est inférieur à ceux obtenu avec les anions PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, cependant le taux de conversion maximum est obtenu 20 secondes plus rapidement (figure 2.10).

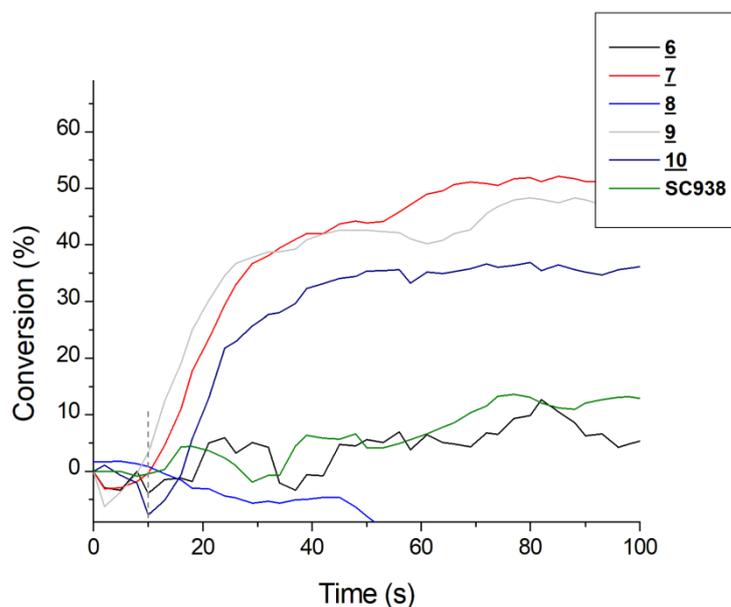


Figure 2.10 : Profils de polymérisation de la résine EPOX en échantillon mince, sous l'irradiation de lampe UV centrée à 365 nm en présence des dérivés d'iodonium 6, 7, 8, 9 et 10 (1% massique).

Concernant la polymérisation cationique de l'EPOX sur échantillon épais (*i.e.* 1.4 mm), les résines ont été préparées en dissolvant 1.5% massique de photoamorceur dans le monomère EPOX. Les tests ont été réalisés sous une lampe de 365 nm, sous air. L'irradiation a commencé 10 secondes après le début de l'enregistrement. Les taux de conversion finaux obtenus sont rassemblés tableau 2.13.

Tableau 2.13 : Taux de conversions maximum obtenu pour la résine EPOX sous irradiation d'une lampe UV centrée à 365 nm en présence des dérivés d'iodonium 6, 7, 8, 9, 10 et du SC938 (1.5% massique) en échantillon épais, sous air.

Photoamorceur (contre-anion)	<u>6</u> (TfO <sup>-</sup> )	<u>7</u> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	<u>8</u> (Cl <sup>-</sup> )	<u>9</u> (SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	<u>10</u> (TFSI <sup>-</sup> )	SC938
<b>Cf (max)</b>	NP	94%	NP	97%	52%	37%
<b>(t(s))</b>		(74 s)		(50 s)	(102 s)	(112 s)

Les sels d'iodonium portant les contre-anions triflate et chlorure sont toujours inefficaces pour amorcer la polymérisation cationique de l'EPOX alors que le SC938 est peu efficace dans ces conditions. Les sels d'iodonium portant les contre-anions PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont, eux, très efficaces pour amorcer la polymérisation sur échantillon épais. La polymérisation est terminée en 74 secondes lorsqu'elle est amorcée par le sel d'iodonium

7 et en seulement 50 secondes lorsqu'elle est amorcée par le sel d'iodonium 9. Le sel d'iodonium 10 amorce plus lentement et moins efficacement que les sels d'iodonium 7 et 9. Cependant, une conversion finale de 52% est obtenue après 102 secondes d'irradiation, et le matériau est sec au toucher (figure 2.11).

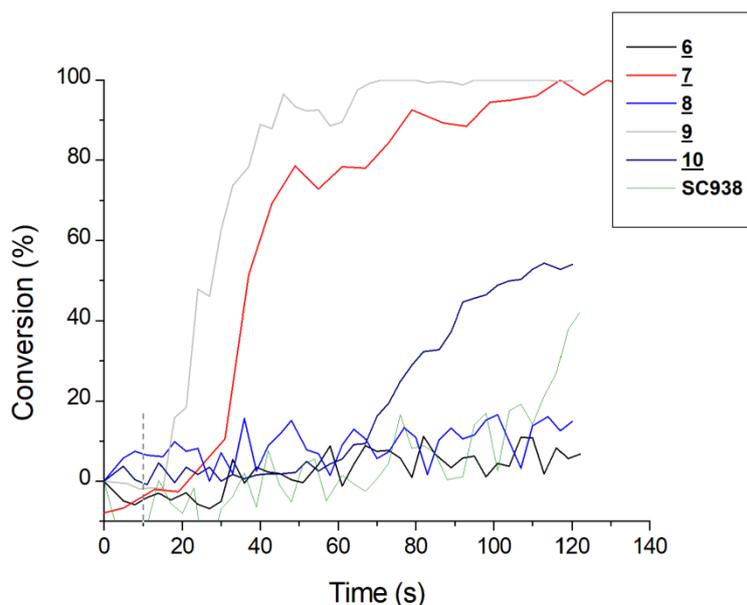


Figure 2.11: Profils de polymérisation de la résine EPOX en échantillon épais, sous irradiation d'une lampe UV centrée à 365 nm en présence des dérivés d'iodonium 6, 7, 8, 9, 10 et du SC938 (1,5% massique).

#### 4.4 Études mécanistiques

Afin de confirmer qu'un proton est libéré lors de l'irradiation de la molécule, une expérience de photolyse en présence d'un indicateur coloré a été effectuée. Le principe est d'irradier la molécule en présence d'un indicateur coloré sensible à l'évolution du pH, ici le rouge de méthyl, et de suivre l'évolution de l'absorbance de l'indicateur coloré. L'expérience a été réalisée en dissolvant le sel d'iodonium 7 et le rouge de méthyle dans le méthanol sous l'irradiation d'une LED à 375 nm (figure 2.12).

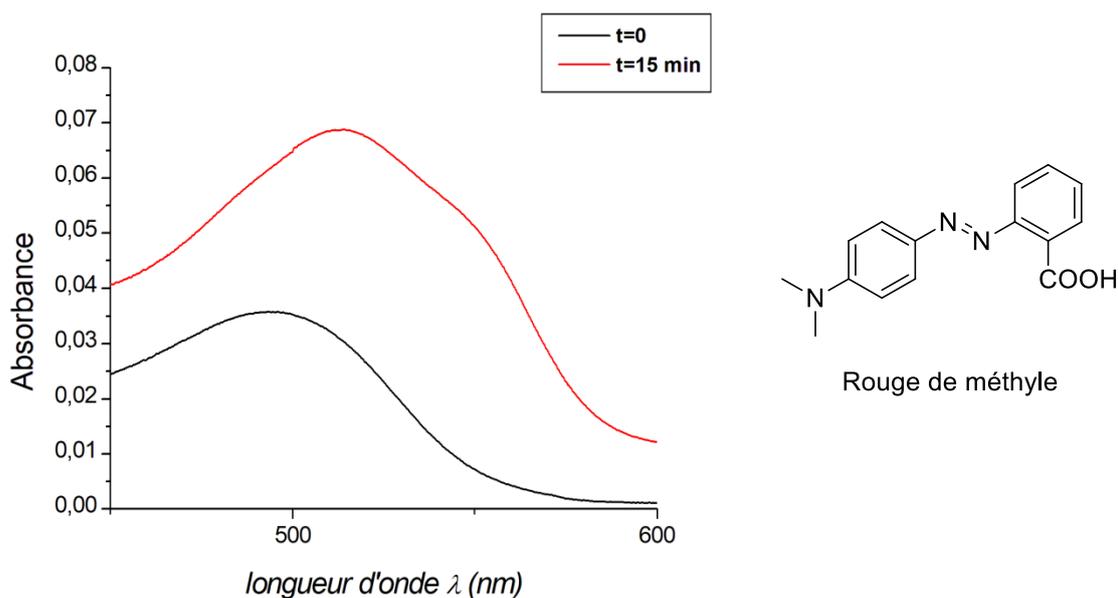


Figure 2.12 : Spectres d'absorption du rouge de méthyle en présence du composé **7** avant et après irradiation

Avant le début de la photolyse, le rouge de méthyle est sous forme neutre comme le prouve le maximum d'absorption à 500 nm. Après 15 minutes d'irradiation, un déplacement bathochrome et hyperchrome caractéristique de la protonation du rouge de méthyle est observé, la molécule absorbant à un maximum de 510 nm..<sup>19</sup> Ces expériences montrent qu'un proton a été libéré lors de la photolyse du composé **7**.

Compte tenu des données de la littérature concernant la réactivité des sels d'iodonium, il est raisonnable de penser qu'une liaison entre l'atome d'iode et un atome de carbone d'un des deux cycles aromatiques se rompt lors de l'irradiation. Des calculs théoriques ont donc été effectués afin de déterminer quelle liaison était la plus faible. Ces calculs ont été effectués selon la méthode de calcul uB3LYP/LANLDZ (schéma 2.23).

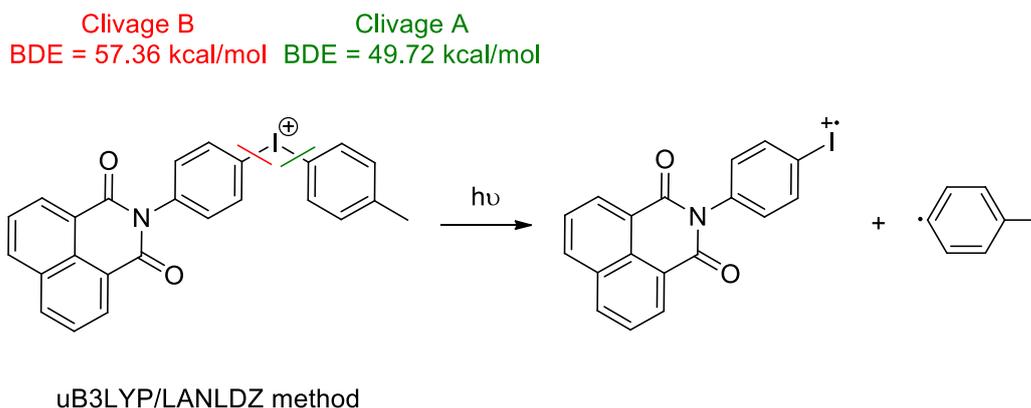


Schéma 2.23 : Énergie de dissociation des liaisons C-I du sel d'iodonium **7**

Ces calculs montrent que la liaison entre l'atome d'iode et l'atome de carbone du benzyle était la plus faible. Ses résultats corroborent les analyses effectuées lors de l'étude du sel d'iodonium substitué par un brome.

L'analyse de ces résultats ainsi que les données bibliographiques permettent de proposer un mécanisme pour la décomposition des sels d'iodonium. L'exemple de la décomposition du sel d'iodonium **7** est présenté schéma 2.24.

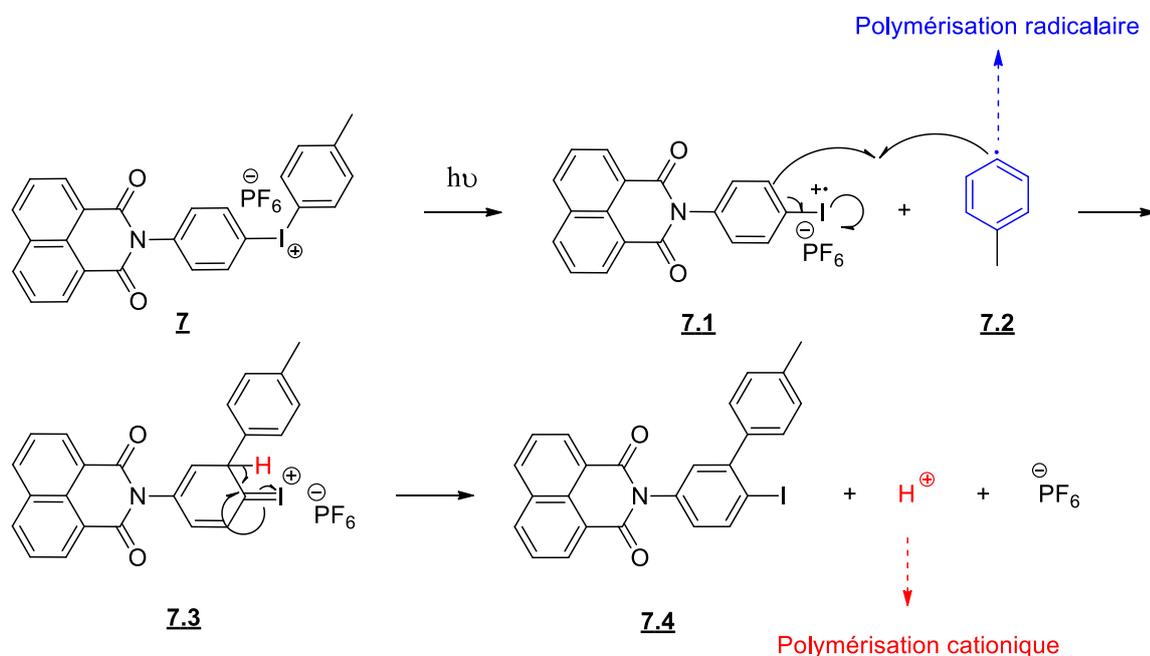


Schéma 2.24 : Mécanisme de décomposition possible pour le dérivé de l'Iod **7**

Lorsque le sel d'iodonium **7** est irradié, une rupture homolytique de la liaison entre l'atome d'iode et le carbone du tolyle se produit, libérant un radical cation iodé (**7.1**) et un radical tolyle (**7.2**) capable d'amorcer la polymérisation radicalaire. Il peut également réagir avec le radical cation (**7.1**) selon une substitution aromatique conduisant à l'intermédiaire (**7.3**). Puis un proton, susceptible d'amorcer la polymérisation cationique, est libéré afin de retrouver l'aromaticité et d'obtenir la molécule (**7.4**).

Pour conclure, le sel d'iodonium portant le contre-anion TFSI est moins efficace pour amorcer la polymérisation cationique que les sels d'iodonium portant les contre-anions  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{SbF}_6^-$ . Cependant, cette molécule permet d'obtenir des matériaux secs au toucher. Ainsi, en prenant en compte la toxicité moindre de ce contre-anion,<sup>18</sup> celui-ci représente une alternative pertinente aux contre-anions  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{SbF}_6^-$ . Enfin, malheureusement, aucune de ces molécules n'est efficace pour amorcer la polymérisation dans le visible. Afin de pallier ce problème, nous nous sommes intéressés à la capacité des sels d'iodonium à former des complexes de transfert de charge. Ce type de complexe a pour effet de décaler l'absorption vers une plus haute longueur d'onde.

## 5. Complexes de transfert de charge

### 5.1 Généralités sur les complexes de transfert de charge

Les complexes de transfert de charge (CTC) se produisent entre un donneur et un accepteur liés par des liaisons électrostatiques faibles. Ces interactions stabilisent le complexe, permettant ainsi de réduire la différence énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO du complexe. Une transition électronique est donc facilitée au sein du complexe via un système donneur-accepteur d'électron (schéma 2.25).

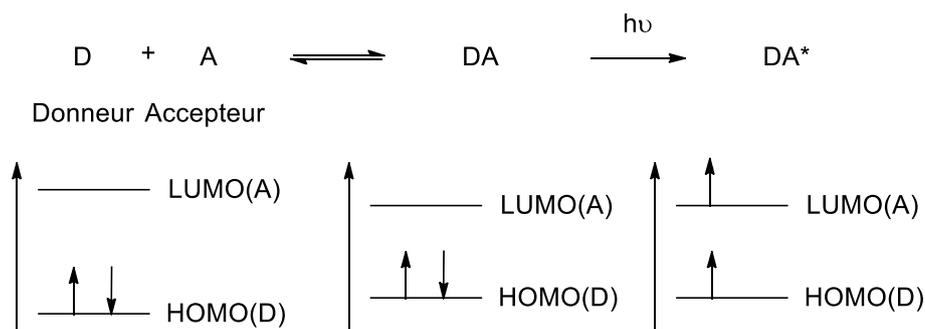
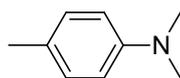


Schéma 2.25 : Principe de la formation des CTCs.

La différence énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO des deux partenaires libres est plus importante que lorsqu'ils sont impliqués dans le complexe. Ainsi, la formation du complexe a un effet bathochrome.

Par ailleurs, la formation du complexe dépend du milieu. En effet, la concentration, le solvant ou encore la température peuvent influencer la vitesse de formation du complexe.<sup>20,21</sup> De nombreux complexes ont été identifiés lors de réactions chimiques, dans des matériaux électro-conducteurs, dans des matériaux de stockage énergétique ou dans le domaine biologique.<sup>22,23</sup>

Divers complexes de transfert de charge ont également été étudiés en photopolymérisation.<sup>24-26</sup> Il a notamment été mis en évidence que les amines étaient d'excellents partenaires des sels d'iodonium pour former des complexes de transfert de charge. L'amine joue le rôle de donneur d'électron et le sel d'iodonium d'accepteur d'électron.<sup>27-29</sup> L'étude des interactions entre les sels d'iodonium et la 4,*N,N*-triméthylaniline (4NNTMA) (schéma 2.26) a montré qu'un complexe de transfert de charge était effectivement formé. Ainsi, la différence énergétique HOMO-LUMO était réduite, ce qui a pour conséquence de décaler les longueurs d'onde d'absorption vers des longueurs d'onde plus importantes. Il a été également démontré que les performances en photopolymérisation de ces systèmes étaient bonnes. Enfin, grâce à l'écriture laser, la synthèse de polymère en 3D a été par ailleurs possible.<sup>15</sup>



4NNTMA

Schéma 2.26 : Structure de la 4NNTMA.

## 5.2 Spectroscopie UV-Visible

Afin d'étudier la capacité du sel d'iodonium **7** à former un CTC avec la 4NNTMA, nous avons étudié leurs interactions par UV-Visible. Les spectres d'absorption du composé **7**, de la 4NNTMA ainsi que celui du mélange ont été enregistrés dans l'acétonitrile ( $[7] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[4\text{NNTMA}] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) (figure 2.12).

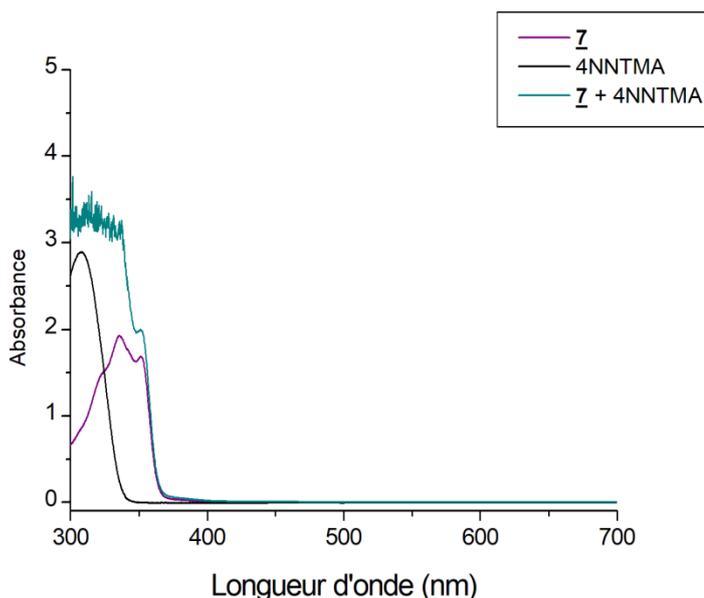


Figure 2.13 : Spectres d'absorption de l'amine 4NNTMA ( $[4\text{NNTMA}] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) du sel d'iodonium **7** ( $[7] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) et du mélange du sel d'iodonium et de l'amine.

La spectroscopie d'absorption montre que la 4NNTMA ainsi que le mélange du composé **7** et de la 4NNTMA absorbent sur la même gamme de longueur d'onde (*i.e.* 260-360 nm). Les coefficients d'extinction molaire à 405 nm sont rassemblés dans le tableau 2.14.

Tableau 2.14 : Valeur des coefficients d'extinction molaire de la 4NNTMA, du sel d'iodonium **7**, ainsi que du mélange 4NNTMA + molécule **7** à 405 nm avec  $[4NNTMA]=1.1 \times 10^{-5} M$ ,  $[7]=1.2 \times 10^{-4} M$ .

Colorant	Molécule <b>7</b>	4NNTMA	Molécule <b>7</b> + 4NNTMA
$\epsilon(405 \text{ nm})$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	49	0	120

Le sel d'iodonium **7** présente une absorbance résiduelle à 405 nm. En revanche l'ajout de 4NNTMA a un effet hyperchrome puisque le coefficient d'extinction molaire du CTC est augmenté à 405 nm. Ainsi l'utilisation de ce système pour amorcer la photopolymérisation à 405 nm semble une bonne alternative.

### 5.3 Résultats en photopolymérisation

Les expériences de photopolymérisation ont été effectuées sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm en échantillon épais (*i.e.* 1.4 mm), sous air. Les différentes résines ont été préparées en dissolvant 0.01 g du composé **7** et/ou 0.005 g d'amine dans 1 g de TMPTA. La polymérisation radicalaire a été suivie par FTIR. L'irradiation a commencé 10 secondes après le début du suivi. Les taux de conversion au bout de 100 secondes et finaux sont répertoriés dans le tableau 2.15

Tableau 2.15 : Taux de conversion de polymérisation de la résine TMPTA, après 100 s d'irradiation et les taux de conversions maximum sous irradiation d'une LED centrée à 365 nm, sous air, en présence du dérivé d'iodonium **7** (1% massique), du 4NNTMA (0.5 % massique) ou du dérivé d'iodonium **7** (1% massique) et du 4NNTMA (0.5 % massique).

Système	<b>7</b>	4NNTMA	<b>7</b> + 4NNTMA
Cf (100 s)	3%	3%	5%
Cf max	12% (227 s)	5% (313 s)	59% (159 s)

L'amorçage de la polymérisation est assez lent puisqu'aucun système n'est capable d'amorcer significativement la polymérisation au bout de 100 secondes. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence d'oxygène qui joue le rôle d'inhibiteur. Ainsi les radicaux formés ont probablement été piégés par le dioxygène. Cependant, le système iodonium/amine est effectivement efficace pour amorcer la polymérisation du TMPTA à 405 nm. Une conversion finale de 59% est observée au bout 159 secondes d'irradiation. Comme supposé, le sel d'iodonium **7** et l'amine n'amorcent pas la photopolymérisation à 405 nm (figure 2.14).

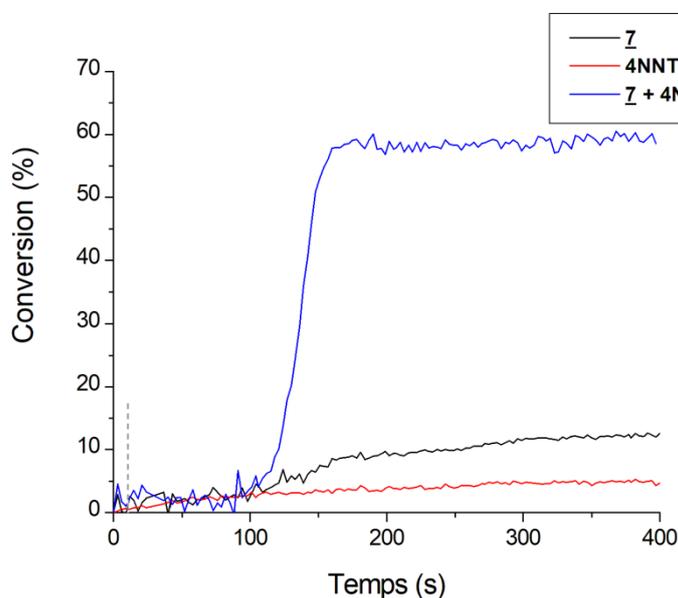


Figure 2.14 : Profils de polymérisation de la résine EPOX en échantillon épais, sous air, sous irradiation d'une LED centrée à 405 nm en présence du dérivé d'iodonium **7** (1% massique) et/ou du 4NNTMA (0.5 % massique).

Ces résultats nous ont incité à augmenter la proportion massique de l'amine afin d'optimiser ces résultats. Les expériences de photopolymérisation du TMPTA ont été réalisées sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm en échantillon épais, sous air. Les résines sont constituées de 1% massique de sel d'iodonium et de 0.5%, 2% ou 5% massique d'amine. Le début de l'irradiation a commencé 10 secondes après le début du suivi par FTIR. Les taux de conversion finaux ainsi que les durées de polymérisation obtenues sont rassemblés tableau 2.16.

Tableau 2.16 : Taux de conversions maximum ainsi que les durées de polymérisation obtenues sous irradiation d'une LED centrée à 405 nm, sous air, en présence du dérivé d'iodonium **7** (1% massique) et du 4NNTMA (5% massique, 2% massique et 0.5 % massique).

Système	0.5% massique	2% massique	5% massique
Cf max	59% (159 s)	68% (53 s)	63% (38 s)
Durée de polymérisation (s)	140	25	25

Ces expériences montrent que l'augmentation de la proportion d'amine permet principalement d'augmenter la vitesse de la polymérisation. En effet, lorsque la photopolymérisation est initiée par un système sel d'iodonium/amine (1% massique / 2% massique), une conversion finale de 68% est obtenue en 53 secondes, alors qu'une conversion similaire (*i.e.* 63%) est obtenue en seulement 38 secondes avec un système sel d'iodonium/amine, 1% massique / 5% massique. Cependant le processus de polymérisation a la même durée avec le système sel d'iodonium/amine (1% massique / 2% massique) et le système sel d'iodonium/amine (1% massique / 5% massique) suggérant une efficacité similaire de ces systèmes (figure 2.15).

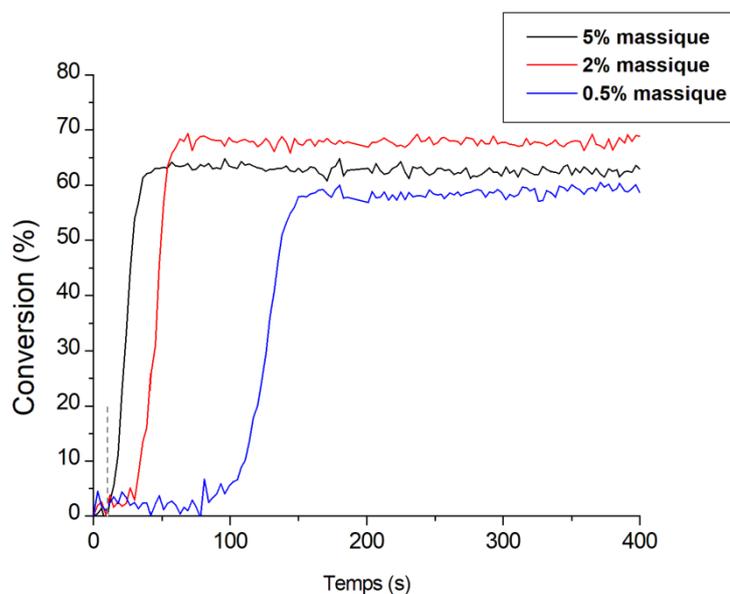


Figure 2.15 : Profils de polymérisation de la résine EPOX en échantillon épais, sous irradiation d'une LED centrée à 405 nm, sous air, en échantillon épais, en présence du dérivé d'iodonium **7** (1% massique) et du 4NNTMA (5% massique, 2% massique ou 0.5% massique).

Ces résultats nous montrent que l'ajout d'amine au sel d'iodonium **7** est efficace pour amorcer la polymérisation radicalaire du TMPTA à 405 nm, ce qui tend à confirmer la formation d'un CTC. Afin de comprendre le fonctionnement du complexe de charge, des modélisations de spectroscopie UV-Visible ont été effectuées selon la méthode uB3LYP/LANL2DZ (figure 2.16).

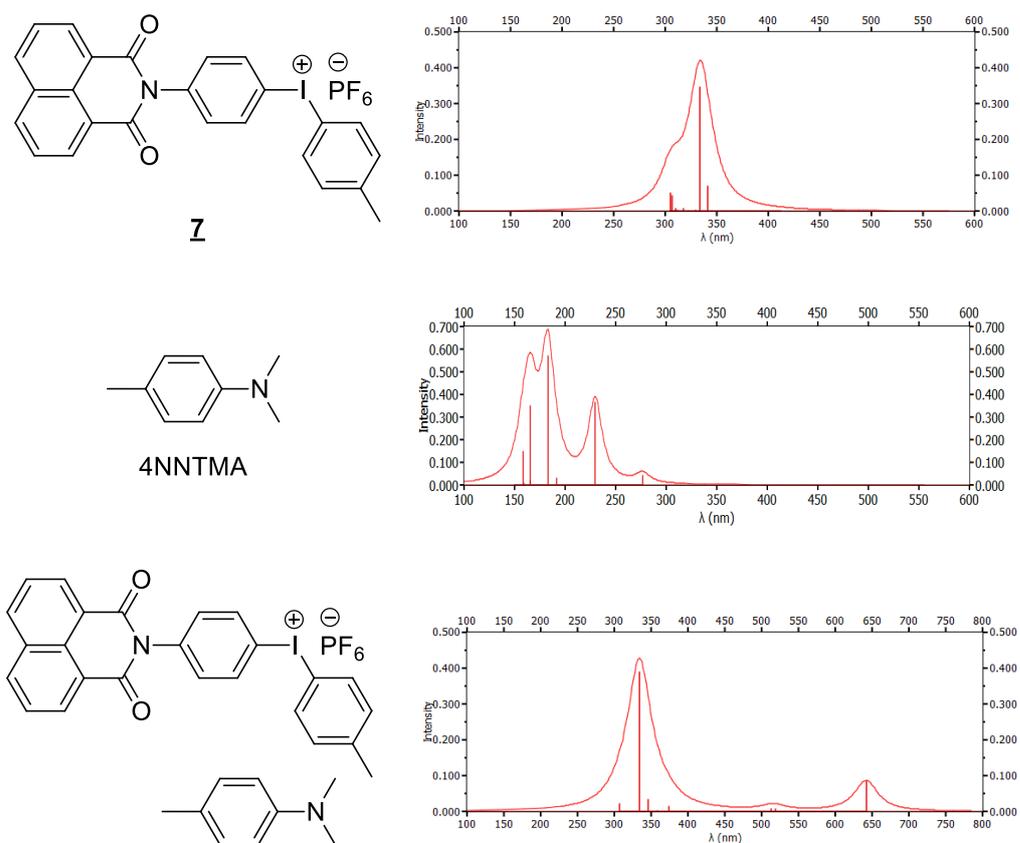


Figure 2.16 : Modélisation d'absorption des molécules **7**, 4NNTMA et du mélange **7** + 4NNTMA

Les modélisations montrent que le mélange **7** + 4NNTMA devrait conduire à un déplacement bathochrome de l'absorption et non à une superposition des absorptions des deux molécules, suggérant la formation du CTC, même si un effet hyperchrome est obtenu expérimentalement.

Par ailleurs, la densité électronique des orbitales du CTC a été modélisée par la méthode uB3LYP/LANL2DZ (figure 2.17).

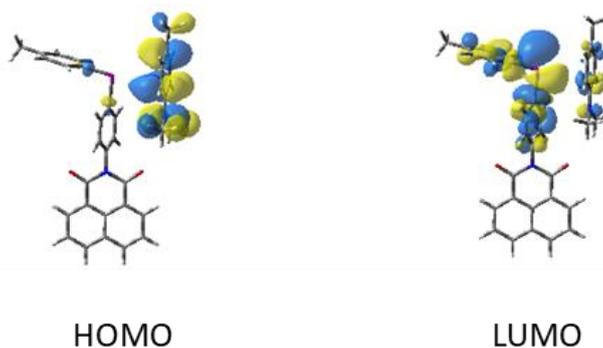


Figure 2.17 : Modélisation moléculaire des HOMO et LUMO du complexe de transfert de charge formé par le sel d'iodonium **7** et le 4NNTMA.

Cette modélisation a permis de montrer, qu'au sein du CTC, la densité électronique de l'orbitale HOMO se situe sur la 4NNTMA et que celle de l'orbitale LUMO est sur le motif sel d'iodonium du composé **7**, confirmant que l'amine joue le rôle de donneur d'électron et que le sel d'iodonium joue celui d'accepteur.

L'augmentation de la proportion massique d'amine permet d'optimiser la vitesse de photopolymérisation. Ainsi, il a semblé judicieux d'étudier la réactivité du CTC en présence de dioxyde de titane, puisque celui-ci est capable d'amorcer la polymérisation en formant des complexes avec des colorants organiques.

#### 5.4 Influence de l'ajout du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est très étudié en photocatalyse en raison de ces propriétés telles que sa stabilité photochimique, son coût peu élevé ou sa disponibilité. Cependant, la structure électronique de ce solide présente une bande interdite (*i.e.* différence énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction) qui est très importante, de l'ordre de 3 eV.<sup>30,31</sup> Ainsi, les transitions électroniques ne peuvent s'effectuer que sous irradiation ultra-violette. Par ailleurs, le dioxyde de titane est capable de former des CTCs.<sup>32,33</sup> Dans ce genre de complexe, le ligand joue le rôle de colorant et absorbe la lumière. Un électron du colorant excité est transféré à la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>.

Les CTCs impliquant le TiO<sub>2</sub> ont été étudiés en photopolymérisation.<sup>34,35</sup> Il a été démontré que ces complexes possédaient une bonne capacité à amorcer la polymérisation des acrylates et des méthacrylates. Ainsi, nous avons testé la capacité des sels

d'iodonium synthétisés à former un CTC en présence de  $\text{TiO}_2$ . Pour ce faire, l'amorçage de la photopolymérisation du TMPTA a été étudié en présence du composé **7** (1% massique) de 4NNTMA (0.5% massique) et de  $\text{TiO}_2$  (2% massique), sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm. Les taux de conversion obtenus après  $t=100$  secondes et les taux de conversion finaux, ainsi que la durée de polymérisation sont rassemblés dans le tableau 2.17.

Tableau 2.17 : Taux de conversion de polymérisation de la résine TMPTA, après 100 s d'irradiation et les taux de conversions maximum sous irradiation d'une LED centrée à 405 nm en présence du dérivé d'iodonium **7** (1% massique), du 4NNTMA (0.5 % massique) avec ou sans  $\text{TiO}_2$  (2% massique).

Systeme	<b>7</b> + 4NNTMA	<b>7</b> + 4NNTMA + $\text{TiO}_2$
<b>Cf (100 s)</b>	5%	27%
<b>Cf max</b>	59% (159 s)	43% (130 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	140	70

L'ajout de  $\text{TiO}_2$  permet d'augmenter la vitesse de polymérisation. En effet, au bout de 100 secondes d'irradiation, le processus de polymérisation diminue de moitié lorsqu'on ajoute du dioxyde de titane au milieu réactionnel. Cependant, l'ajout de charge ne permet pas d'augmenter le taux de conversion puisque celui-ci n'est que de 43% en présence de  $\text{TiO}_2$  (figure 2.18).

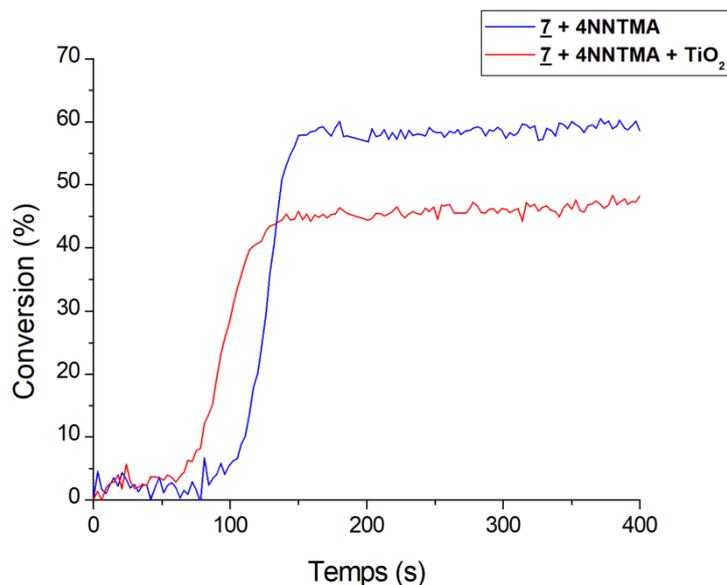


Figure 2.18 : Profils de polymérisation de la résine EPOX en échantillon épais, sous irradiation d'une LED centrée à 405 nm en présence du dérivé d'iodonium **I** (1% massique) et du 4NNTMA (0.5 % massique) avec ou sans TiO<sub>2</sub> (2% massique).

Ces résultats indiquent que l'ajout de TiO<sub>2</sub> pourrait être une piste de recherche intéressante pour amorcer la polymérisation en impression 3D. Cependant, la présence de dioxyde de titane dans des matériaux en contact alimentaire est polémique en raison de la méconnaissance de son devenir dans le corps humain. Ainsi, nous avons choisi de tester la synthèse de polymère en 3D sans dioxyde de titane et donc en écriture laser.

### 5.5 Synthèse de polymères en 3D à 405 nm.

Les résultats de photopolymérisation obtenus grâce à l'étude des CTCs nous ont incité à tester la synthèse de polymères en 3D en utilisant l'écriture laser. L'écriture laser est une technique versatile qui permet de réaliser rapidement des expériences de polymérisation en 3D. En effet, le principe est d'irradier sélectivement une résine photopolymérisable d'une épaisseur de 2 mm, à l'aide d'un laser, selon des coordonnées déterminées grâce à un modèle informatique. Les lasers étant très énergétiques, l'expérience ne dure que quelques dizaines de secondes et permet d'obtenir rapidement un polymère en 3D. Cette technique permet donc d'évaluer en un temps réduit, la capacité d'un système photoamorçant à produire un polymère en 3D (figure 2.19).

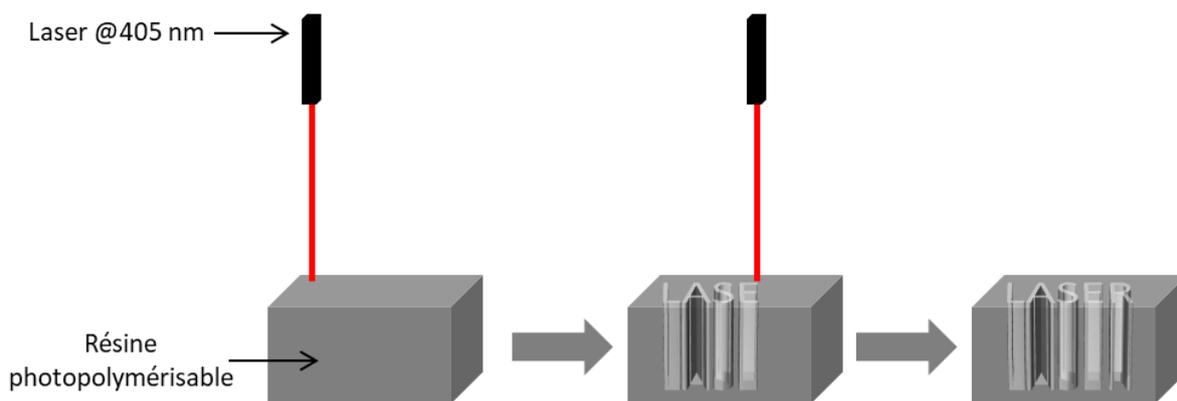


Figure 2.19 : Principe de l'écriture laser.

Les expériences d'écriture laser ont été effectuées dans une résine de TMPTA contenant le composé **7** (1% massique) et la 4NNTMA (0.5% massique). Le laser utilisé pour irradier la résine possède une longueur d'onde de 405 nm et une puissance de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Le modèle informatique utilisé est le logo de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille. Après lavage, un polymère a été obtenu, et des analyses par microscopie optique ont été effectuées (figure 2.20).

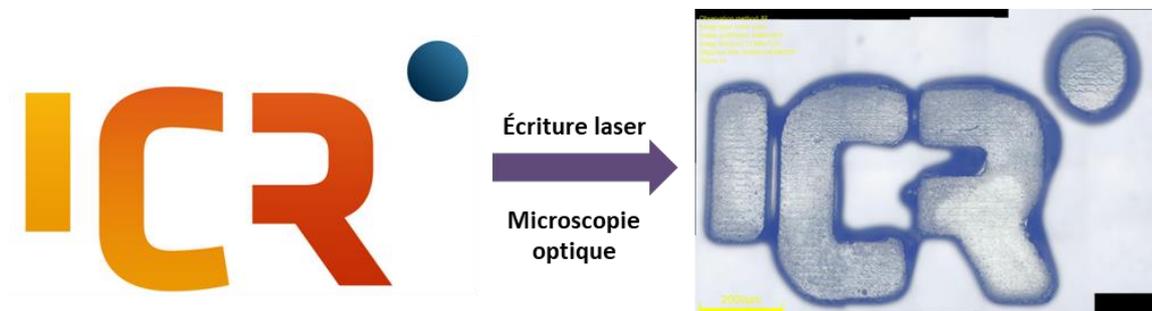


Figure 2.20: Modèle et microscopie optique lors de l'expérience d'écriture laser.

L'expérience réalisée a permis l'obtention d'un polymère en 3D confirmant la réactivité du CTC à 405 nm. Les images de microscopie optique ont permis de modéliser la structure en 3D du matériau obtenu afin d'obtenir ses dimensions (figure 2.21).

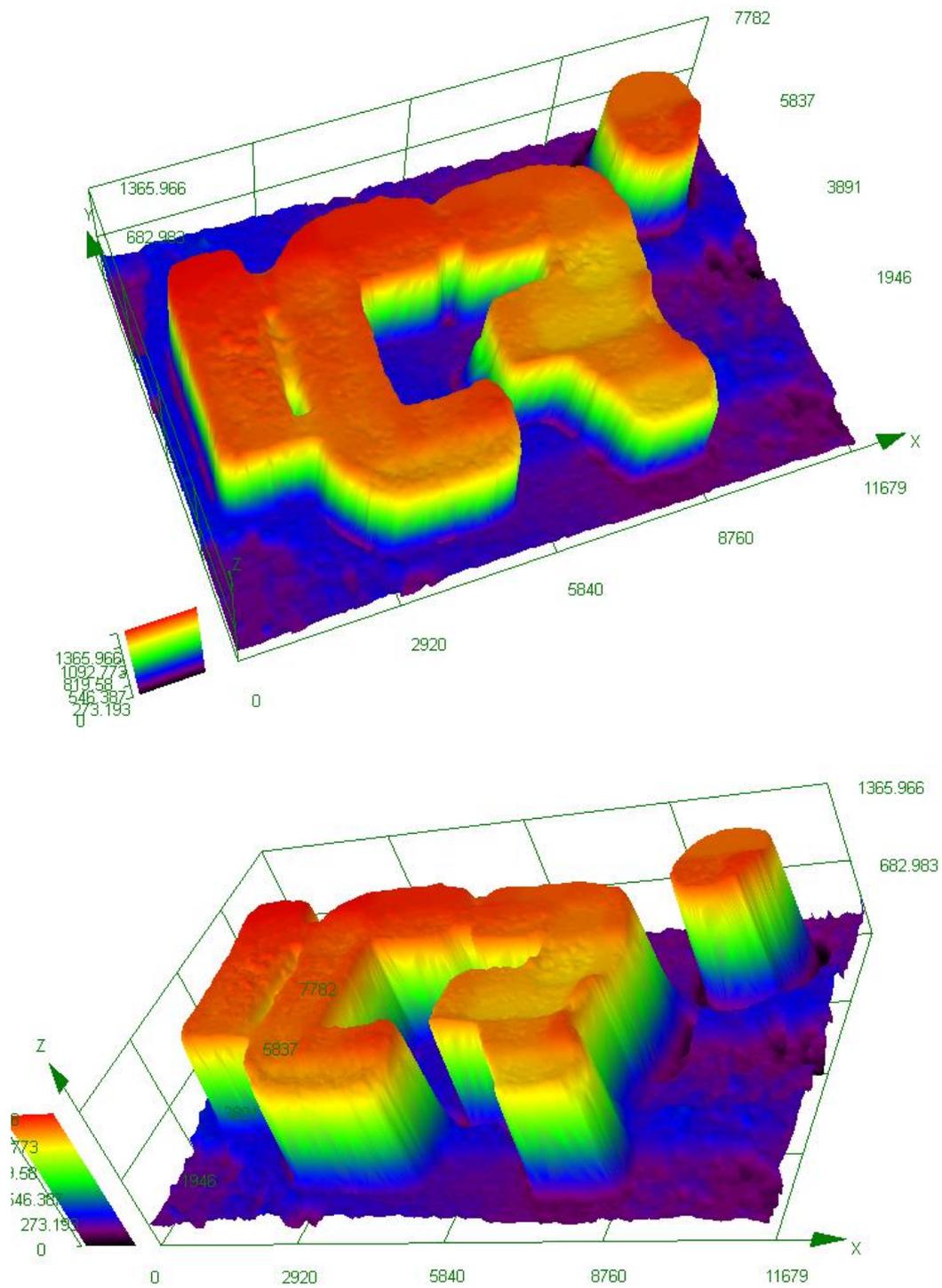


Figure 2.21 : Modélisations du polymère grâce à l'analyse de microscopie optique.

L'analyse des données de la microscopie optique montre que la surface mesure de  $10062 \mu\text{m}$  de longueur,  $5558 \mu\text{m}$  de largeur et a une épaisseur maximum de  $1365 \mu\text{m}$ .

Par ailleurs, les expériences ont montré que le polymère formé présentait une hétérogénéité d'épaisseur invisible à l'œil nu.

En conclusion, les sels d'iodonium sont capables de former des CTCs en présence de 4NNTMA. Les complexes formés ont été détectés par spectroscopie d'absorption UV-visible. Ils constituent des systèmes efficaces pour amorcer la photopolymérisation radicalaire du TMPTA à 405 nm, sous air. De plus, il a été démontré que l'ajout de charge, grâce à un ajout de  $\text{TiO}_2$ , permettait d'accélérer la polymérisation mais n'augmentait pas la conversion.

Enfin, les CTCs formés ont permis d'obtenir un polymère en 3D grâce à l'écriture laser. Ceux-ci ont permis l'obtention d'un polymère stable d'environ 1 cm de longueur. Après lavage, les analyses microscopiques ont montré que la surface était inhomogène mais que le polymère était bien dessiné.

## **6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré que le chromophore naphthalimide est un bon photosensibilisateur pour les sels d'iodonium. L'analyse des résultats en photopolymérisation des naphthalimides iodés a permis de sélectionner le chromophore naphthalimide pour la synthèse des sels d'iodonium. Les résultats en photopolymérisation des sels d'iodonium dans des conditions douces d'irradiation ont montré que ceux-ci n'étaient efficaces dans le visible que pour les résines particulièrement réactives. Pour les résines quelque peu moins réactives, la photopolymérisation amorcée par les sels d'iodonium est possible à 365 nm ou à 405 nm lorsqu'ils sont impliqués dans des CTCs. Les CTCs ont également permis la synthèse de polymère d'un cm de longueur environ en 3D grâce à l'écriture laser.

Ces résultats montrent que les sels d'iodonium représentent une classe de photoamorceur très importante. En effet, en plus d'être efficace en photopolymérisation cationique et radicalaire, leurs propriétés d'absorption peuvent être modulées par les molécules présentes dans le milieu réactionnel. Dans le cadre de ce projet de recherche, de nouveaux sels d'iodonium portant des contre-anions TFSI pourront être synthétisés

afin d'optimiser ces résultats. Pour ce faire, ils doivent être greffés sur des chromophores présentant une meilleure absorption dans le visible.

## 7. Bibliographie

- (1) Sok, N.; Nikolantonaki, M.; Guyot, S.; Nguyen, T. D.; Viaux, A.-S.; Bagala, F.; Rousselin, Y.; Husson, F.; Gougeon, R.; Saurel, R. Design of New Sensitive  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl 1,8-Naphthalimide Fluorescent Probes for Thiol Bioimaging. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *242*, 865–871.
- (2) Li, C.; Yang, Z.; Li, S. 1,8-Naphthalimide Derived Dual-Functioning Fluorescent Probe for “Turn-off” and Ratiometric Detection of Cu<sup>2+</sup> Based on Two Distinct Mechanisms in Different Concentration Ranges. *J. Lumin.* **2018**, *198*, 327–336.
- (3) Popov, K.; Oshchepkov, M.; Kamagurov, S.; Tkachenko, S.; Dikareva, J.; Rudakova, G. Synthesis and Properties of Novel Fluorescent-Tagged Polyacrylate-Based Scale Inhibitors. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (26).
- (4) Xiao, P.; Dumur, F.; Frigoli, M.; Tehfe, M.-A.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Gimes, D.; Lalevée, J. Naphthalimide Based Methacrylated Photoinitiators in Radical and Cationic Photopolymerization under Visible Light. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (21), 5440.
- (5) Zivic, N.; Zhang, J.; Bardelang, D.; Dumur, F.; Xiao, P.; Jet, T.; Versace, D.-L.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; et al. Novel Naphthalimide–Amine Based Photoinitiators Operating under Violet and Blue LEDs and Usable for Various Polymerization Reactions and Synthesis of Hydrogels. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (2), 418–429.
- (6) Zhang, J.; Dumur, F.; Xiao, P.; Graff, B.; Bardelang, D.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Structure Design of Naphthalimide Derivatives: Toward Versatile Photoinitiators for Near-UV/Visible LEDs, 3D Printing, and Water-Soluble Photoinitiating Systems. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 2054–2063.
- (7) Yang, J.; Xiong, Y.; Wang, X.; Li, Z.; Tang, H. Naphthalimide-and Methacrylate-Functionalized Polysiloxanes: Visible-Light Photoinitiators, Modifiers for Polyurethane Acrylate and Photocurable Coatings. *ChemPhotoChem* **2018**, *2* (9), 818–824.
- (8) Xiao, P.; Dumur, F.; Zhang, J.; Graff, B.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Naphthalimide-Phthalimide Derivative Based Photoinitiating Systems for Polymerization Reactions under Blue Lights. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (5), 665–674.
- (9) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* **1977**, *10* (6), 1307–1315.
- (10) Bouzrati-Zerelli, M.; Zivic, N.; Dumur, F.; Gimes, D.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. New Violet to Yellow Light Sensitive Diketo Pyrrolo–Pyrrole Photoinitiators: High Performance Systems with Unusual Bleaching Properties and Solubility in Water. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (13), 2028–2040.
- (11) Zivic, N.; Bouzrati-Zerelli, M.; Villotte, S.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Dumur, F.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. A Novel Naphthalimide Scaffold Based Iodonium Salt as a One-Component Photoacid/Photoinitiator for Cationic and Radical Polymerization under LED Exposure. *Polym Chem* **2016**, *7* (37), 5873–5879.
- (12) Miasojedovas, A.; Kazlauskas, K.; Armonaite, G.; Sivamurugan, V.; Valiyaveetil, S.; Grazulevicius, J. V.; Jursenas, S. Concentration Effects on Emission of Bay-Substituted Perylene Diimide Derivatives in a Polymer Matrix. *Dyes Pigments* **2012**, *92* (3), 1285–1291.

- (13) Gawroński, J.; Gawrońska, K.; Skowronek, P.; Holmén, A. 1,8-Naphthalimides as Stereochemical Probes for Chiral Amines: A Study of Electronic Transitions and Exciton Coupling. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (1), 234–241.
- (14) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; De Boeck Supérieur, 2004.
- (15) Garra, P.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Becht, J.-M.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. Charge Transfer Complexes as Pan-Scaled Photoinitiating Systems: From 50 Mm 3D Printed Polymers at 405 Nm to Extremely Deep Photopolymerization (31 Cm). *Macromolecules* **2018**, *51* (1), 57–70.
- (16) Allen, K. W.; Cockburn, E. S.; Davidson, R. S.; Tranter, K. S.; Zhang, H. S. Some New Developments in Radiation Curing. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64* (9), 1225–1230.
- (17) Strehmel, B.; Schmitz, C.; Bromme, T.; Halbhuber, A.; Oprych, D.; Gutmann, J. S. Advances of Near Infrared Sensitized Radical and Cationic Photopolymerization: From Graphic Industry to Traditional Coatings. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2016**, *29* (1), 111–121.
- (18) Brömme, T.; Oprych, D.; Horst, J.; Pinto, P. S.; Strehmel, B. New Iodonium Salts in NIR Sensitized Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. *RSC Adv.* **2015**, *5* (86), 69915–69924.
- (19) Khouri, S. J.; Abdel-Rahim, I. A.; Alshamaileh, E. M.; Altwaiq, A. M. Equilibrium and Structural Study of M-Methyl Red in Aqueous Solutions: Distribution Diagram Construction. *J. Solut. Chem.* **2013**, *42* (9), 1844–1853.
- (20) Knibbe, H.; Röllig, K.; Schäfer, F. P.; Weller, A. Charge-Transfer Complex and Solvent-Shared Ion Pair in Fluorescence Quenching. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47* (3), 1184–1185.
- (21) Wheland, R. C. Correlation of Electrical Conductivity in Charge-Transfer Complexes with Redox Potentials, Steric Factors, and Heavy Atom Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (13), 3926–3930.
- (22) Ibrahim, O. B.; AL-Majthoub, M. M.; Mohamed, M. A.; Adam, A. M. A.; Refat, M. S. Quick and Simple Formation of Charge Transfer Complexes of Brain and Nerves Phenytoin Drug with Different  $\pi$ -Acceptors: Chemical and Biological Studies. *Int J Electrochem Sci* **2015**, *10*, 16.
- (23) Oyamada, T.; Tanaka, H.; Matsushige, K.; Sasabe, H.; Adachi, C. Switching Effect in Cu:TCNQ Charge Transfer-Complex Thin Films by Vacuum Codeposition. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (6), 1252–1254.
- (24) Hizal, G.; Emiroglu, S. E.; Yag. Photoinitiated Radical Polymerization Using Charge Transfer Complex of N-Ethoxy-p-Cyanopyridinium Salt and 1,2,4-Trimethoxybenzene. *Polym. Int.* **1998**, *47*, 391–392.
- (25) Hizal, G.; Yağci, Y.; Schnabel, W. Charge-Transfer Complexes of Pyridinium Ions and Methyl- and Methoxy-Substituted Benzenes as Photoinitiators for the Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide and Related Compounds. *Polymer* **1994**, *35* (11), 2428–2431.
- (26) Ghosh, P.; Pal, G. Photopolymerization of Methyl Methacrylate Using Morpholine–Bromine Charge Transfer Complex as the Photoinitiator. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34* (5–6), 677–682.
- (27) Padon, K. S.; Scranton, A. B. A Mechanistic Investigation of a Three-Component Radical Photoinitiator System Comprising Methylene Blue, N-Methyldiethanolamine, and Diphenyliodonium Chloride. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38* (11), 2057–2066.

- (28) Ohtsuki, A.; Lei, L.; Tanishima, M.; Goto, A.; Kaji, H. Photocontrolled Organocatalyzed Living Radical Polymerization Feasible over a Wide Range of Wavelengths. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (16), 5610–5617.
- (29) Ohtsuki, A.; Goto, A.; Kaji, H. Visible-Light-Induced Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates with Organic Catalysts. *Macromolecules* **2013**, *46* (1), 96–102.
- (30) Lin, L. B.; Mot, S. D.; Linq, D. L. ELECTRONIC STRUCTURE OF RUTILE (TiO<sub>2</sub>). *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54* (8), 907–912.
- (31) Martsinovich, N.; Jones, D. R.; Troisi, A. Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> Surfaces and Effect of Molecular Adsorbates Using Different DFT Implementations. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (51), 22659–22670.
- (32) Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Weitz, E. Narrow-Band Irradiation of a Homologous Series of Chlorophenols on TiO<sub>2</sub>: Charge-Transfer Complex Formation and Reactivity. *Langmuir* **2004**, *20* (14), 5911–5917.
- (33) Kim, G.; Lee, S.-H.; Choi, W. Glucose–TiO<sub>2</sub> Charge Transfer Complex-Mediated Photocatalysis under Visible Light. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *162*, 463–469.
- (34) Damm, C.; Herrmann, R.; Israel, G.; Müller, F. W. Acrylate Photopolymerization on Heterostructured TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Dyes Pigments* **2007**, *74* (2), 335–342.
- (35) Vitiello, G.; Pezzella, A.; Calcagno, V.; Silvestri, B.; Raiola, L.; D'Errico, G.; Costantini, A.; Branda, F.; Luciani, G. 5,6-Dihydroxyindole-2-Carboxylic Acid–TiO<sub>2</sub> Charge Transfer Complexes in the Radical Polymerization of Melanogenic Precursor(S). *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (11), 6262–6268.

# **Chapitre 3 : Modulations des propriétés des polymères tridimensionnels**

1.	Généralités sur la NMP2 .....	111
2.	Étude de la réactivité de l'alcoxyamine sous l'irradiation de LEDs.....	113
2.1	Synthèse de l'alcoxyamine.....	113
2.2	Spectroscopie UV-visible .....	115
2.3	Résultats en photopolymérisation.....	117
3.	Tests d'écriture laser .....	126
3.1	Tests préliminaires .....	126
3.2	Tests de réamorçage.....	129
4.	Conclusion .....	136
5.	Bibliographie.....	137

Le troisième chapitre de ce manuscrit porte sur la synthèse et l'étude de photoamorceurs de type alcoxyamine fonctionnalisée par un chromophore dérivé de la benzophénone. Nous présenterons, tout d'abord, le principe de la NMP et de la NMP2. Nous aborderons ensuite les tests préliminaires de photoamorçage qui nous ont permis de déterminer un système photoamorçant performant à 405 nm. Puis, nous discuterons les résultats d'écriture laser obtenus. Enfin, nous analyserons les possibilités de réamorçage à partir d'objet en 3D afin de déterminer la pertinence du système choisi.



## 1. Généralités sur la NMP2

Une alcoxyamine thermosensible est susceptible d'amorcer la polymérisation radicalaire. C'est dans ce contexte que se base la NMP (*Nitroxyde mediated polymerisation*). Sous activation thermique, une rupture homolytique se produit au niveau de la liaison NO-C libérant alors un radical alkyle, capable d'amorcer la polymérisation, et un radical nitroxyde. La présence, dans le milieu réactionnel, d'un radical nitroxyde permet de contrôler la polymérisation. En effet, celui-ci est susceptible de réagir de manière réversible avec la chaîne de polymère en croissance conduisant à la formation d'une macroalcoxyamine. Celle-ci reste sensible à la température et une dissociation est de nouveau possible, ce qui permet d'assurer un contrôle de la polymérisation. L'exemple de la dissociation du BlocBuilder MA commercialisé par Arkema est présenté schéma 3.1.<sup>1</sup>

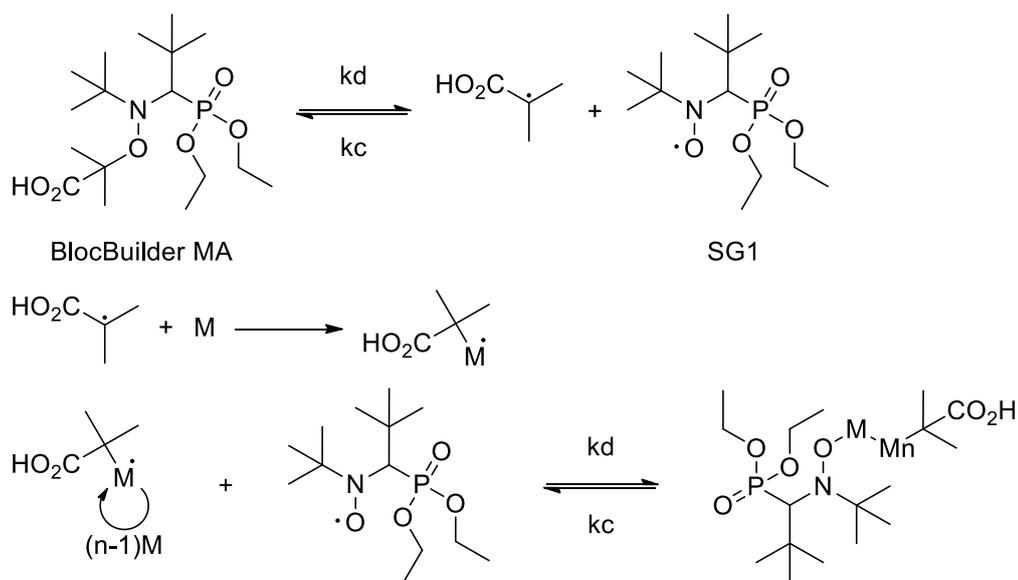


Schéma 3.1 : Dissociation thermique du BlocBuilder MA (Arkema) sous activation thermique.

Cependant, afin d'assurer une polymérisation, la NMP peut nécessiter des températures parfois très importantes.<sup>2</sup> Par ailleurs, avec certains monomères, tel que l'éthylène, la liaison entre l'atome d'oxygène et l'atome de carbone du monomère de la macroalcoxyamine est très forte et ne peut pas se rompre et assurer le caractère vivant de la polymérisation (schéma 3.2).

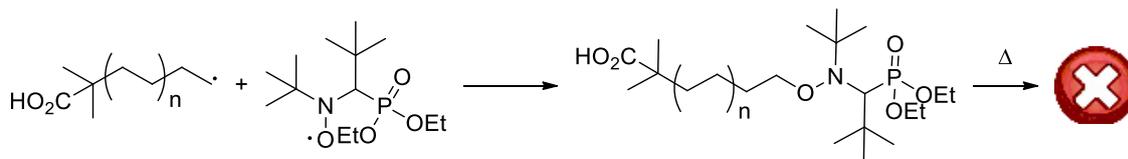


Schéma 3.2 : Dissociation thermique des macroalcoxyamines dérivées du polyéthylène.

Afin de pallier ces problèmes, des alcoxyamines photosensibles ont été synthétisées afin de développer la photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes. En effet, l'irradiation est une source d'excitation plus sélective l'activation thermique puisque une molécule photosensible est excitable sous émission de photons d'énergie déterminée et est stable lorsque l'énergie incidente est trop faible ou trop importante. Cela permet d'éviter une partie des réactions secondaires, et donc le gaspillage énergétique. Dans le cas de la NMP2, un chromophore est greffé sur l'alcoxyamine. La molécule est irradiée à la longueur d'onde d'excitation du chromophore excitant l'ensemble de la molécule et induisant une rupture de la liaison NO-C (schéma 3.3).

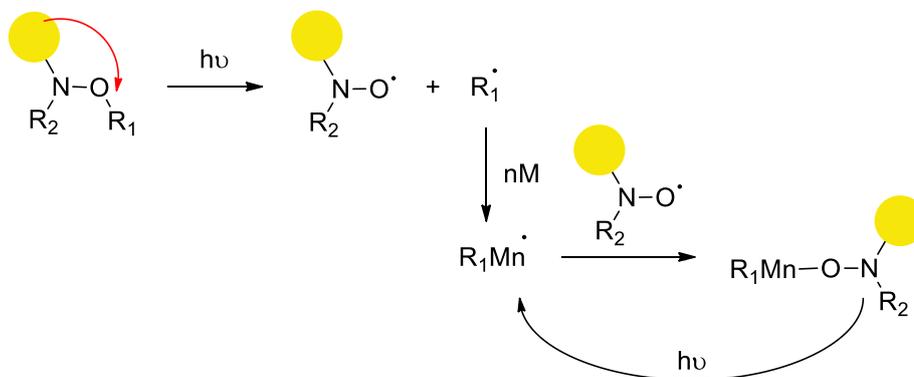


Schéma 3.3 : Mécanisme générale de la NMP2.

Plusieurs alcoxyamines portant un chromophore ont été synthétisées. Globalement les performances de contrôle de la polymérisation de la NMP2 sont moindres que celles de la NMP.<sup>3,4</sup> Cependant, comme mentionné précédemment (chapitre 1, paragraphe 4.1), le caractère vivant de la NMP2 a pu être exploité afin de modifier les propriétés de surface des polymères.

L'objectif de ce travail de thèse est de développer des formulations permettant de facilement moduler les propriétés physiques d'un objet obtenu par polymérisation 3D grâce à l'écriture laser.

Pour ce faire, une alcoxyamine portant un chromophore benzophénone **11** a été synthétisée et étudiée en photopolymérisation (schéma 3.4).

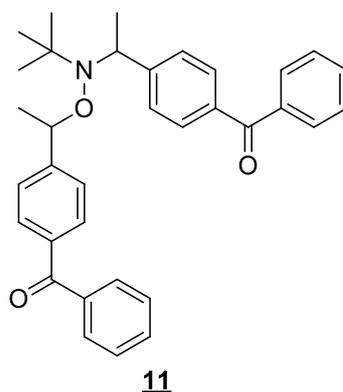


Schéma 3.4 : Structure de l'alcoxyamine **11** étudiée.

## 2. Étude de la réactivité de l'alcoxyamine sous l'irradiation de LEDs

### 2.1 Synthèse de l'alcoxyamine

L'alcoxyamine est synthétisée en deux étapes à partir de l'éthyl-benzophénone. La première étape est une bromation de la 4-éthylbenzophénone en présence de *N*-bromosuccinimide (NBS) et d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans l'heptane à reflux pendant 48 heures. La bromobenzophénone **12** est obtenue avec un rendement de 62 % (schéma 3.5).

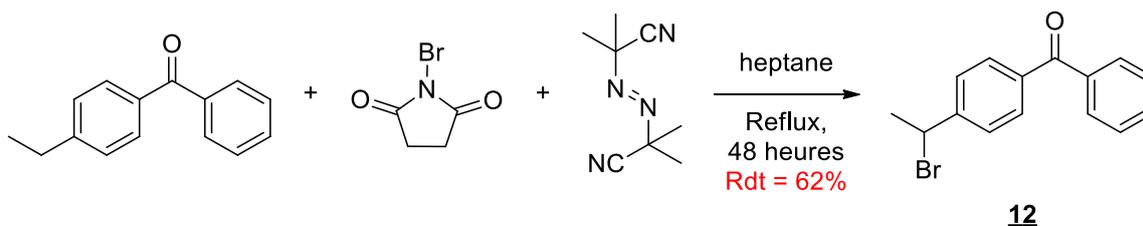


Schéma 3.5 : Synthèse de la bromobenzophénone **12**.

La seconde étape est une réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA : *Addition Transfer Radical Atome*) de la bromobenzophénone **12** sur le *tert*-butylnitroso dans le tétrahydrofurane (THF) conduisant à la formation de l'alcoxyamine **11** (schéma 3.6).

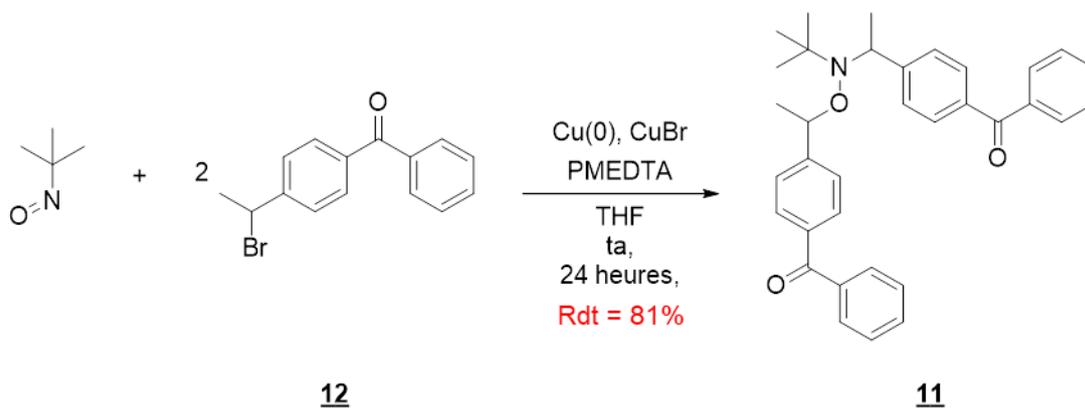


Schéma 3.6 : Synthèse de l'alcoxyamine **11**.

La réaction est catalysée par le cuivre (0) en présence de la *N,N,N',N'',N''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMEDTA). L'alcoxyamine **11** est obtenue avec un rendement de 60%. Le mécanisme de la réaction est présenté schéma 3.7.

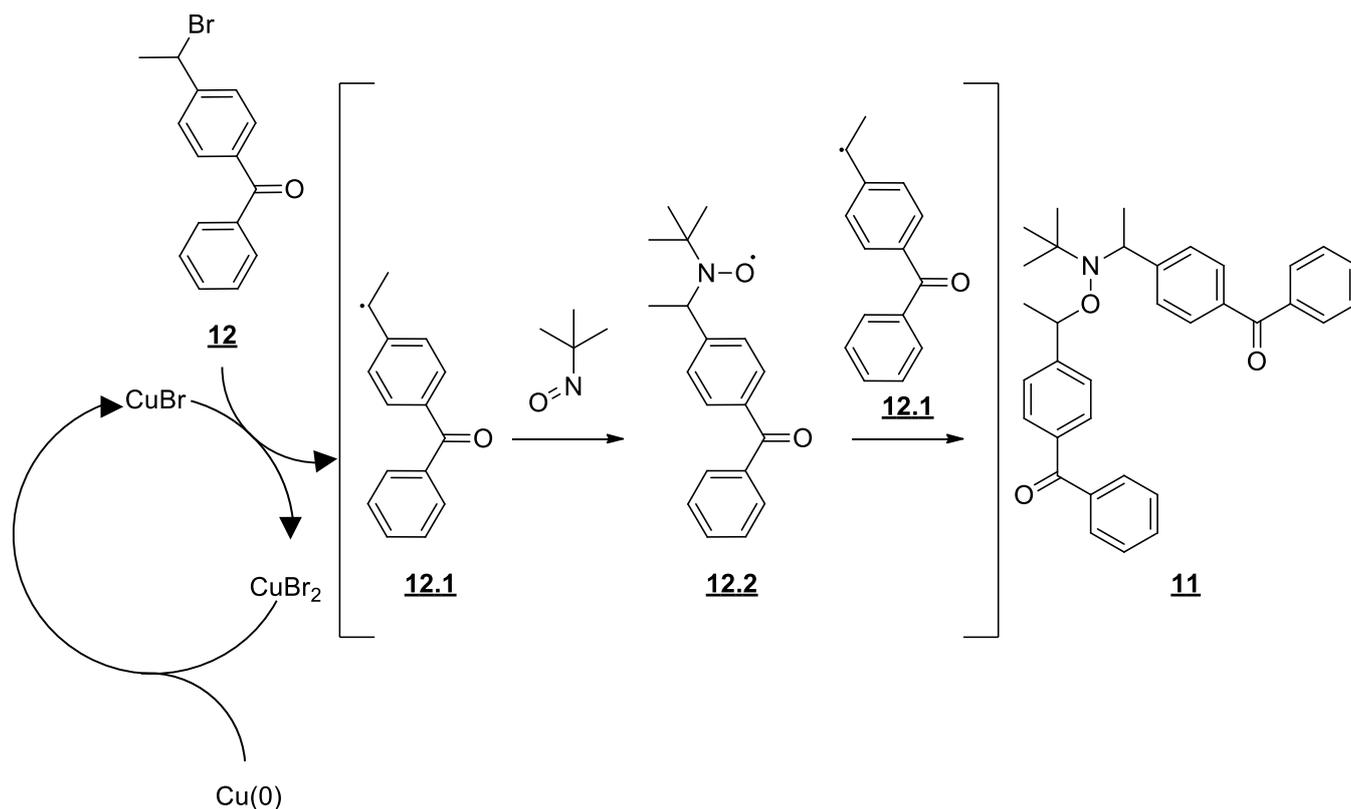


Schéma 3.7 : Mécanisme de l'ATRA de la bromobenzophénone **12** sur le tert-butylnitroso.

Le cuivre (I), présent dans le milieu réactionnel, peut arracher de manière radicalaire l'atome de brome de la benzophénone **12** conduisant au radical **12.1** dérivé de la benzophénone. Celui-ci est susceptible de s'ajouter sur le tert-butylnitroso conduisant au nitroxyde **12.2**. L'alcoxyamine **11** est obtenue grâce à une seconde addition du radical **12.1** sur le nitroxyde **12.2**. Le Cu (0) permet de régénérer le Cu (I) et le PMEDTA permet de solubiliser les espèces cuivrées.

## 2.2 Spectroscopie UV-visible

Le spectre UV-visible de l'alcoxyamine **11** a été enregistré pour une concentration [**11**] =  $4 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> dans l'acétonitrile (figure 3.1).

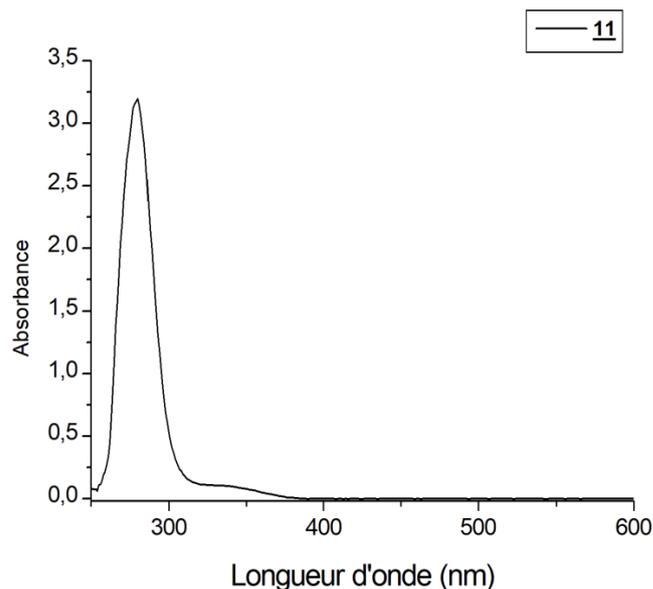


Figure 3.1 : Spectre d'absorption UV-visible de l'alcoxyamine **11** dans l'acétonitrile.

Cette molécule présente une bande d'absorption entre 250 nm et 325 nm ainsi qu'un pied de bande entre 325 nm et 375 nm. Les valeurs des coefficients d'extinction molaires au maximum d'absorption (281 nm) ainsi qu'à 375 nm et 405 nm sont rassemblés dans le tableau 3.1.

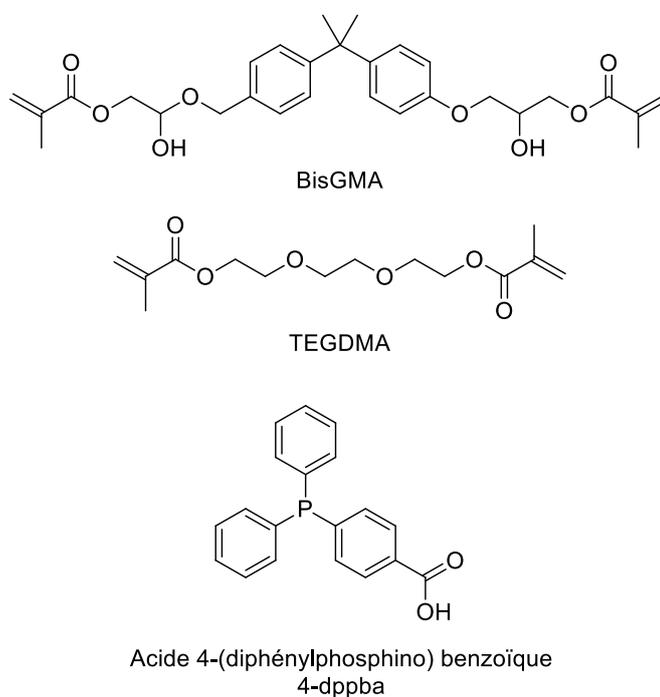
Tableau 3.1 : Coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption ainsi qu'à 375 nm et 405 nm.

Colorant	$\epsilon(281 \text{ nm})$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon(375 \text{ nm})$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon(405 \text{ nm})$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
Molécule <b>11</b>	87156	462	4

L'alcoxyamine **11** présente un maximum d'absorption à 281 nm ( $\epsilon_{281} = 87156 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Le coefficient d'extinction molaire est relativement important à 375 nm ( $\epsilon_{375} = 462 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). En revanche, à 405 nm, l'absorbance est résiduelle ( $\epsilon_{405} = 4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Des tests de photopolymérisation ont ensuite été réalisés à 375 nm et à 405 nm.

2.3 Résultats en photopolymérisation.

Les tests de photopolymérisation ont été réalisés dans un premier temps dans un mélange de BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w). Cette résine, utilisée en dentisterie, est visqueuse et par conséquent une inhibition à l'oxygène moins importante est observée par rapport à des résines plus liquides telles que le TMPTA. Les premiers tests ont donc été effectués sous air, en échantillons épais (*i.e.* 1.4 mm). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus en présence l' de l'acide 4-(diphénylphosphino)benzoïque (schéma 3.8).



*Schéma 3.8 : Structure de la résine et des additifs utilisés pour la photopolymérisation amorcée par l'alcoxyamine **11**.*

Les profils de photopolymérisation amorcée par l'alcoxyamine **11** (1% massique) en présence ou non de 4-dppba (2% massique) sous l'irradiation de LED centrée à 375 nm sous air sont présentés figure 3.2.

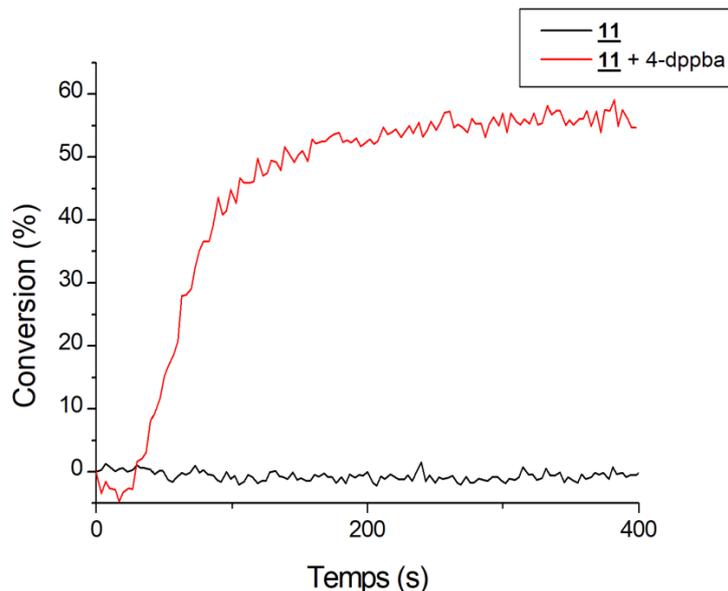


Figure 3.2 : Profils de photopolymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA sous l'irradiation de LED centrée à 375 nm en présence de l'alcoxyamine **11** (1% massique) et en présence ou non de 4-dppba (2% massique), sous air, en échantillon épais (i.e. 1.4 mm).

Les taux de conversion enregistrés par FTIR après 100 secondes d'irradiation, les taux de conversion finaux ainsi que les durées de polymérisation sont rassemblés tableau 3.2.

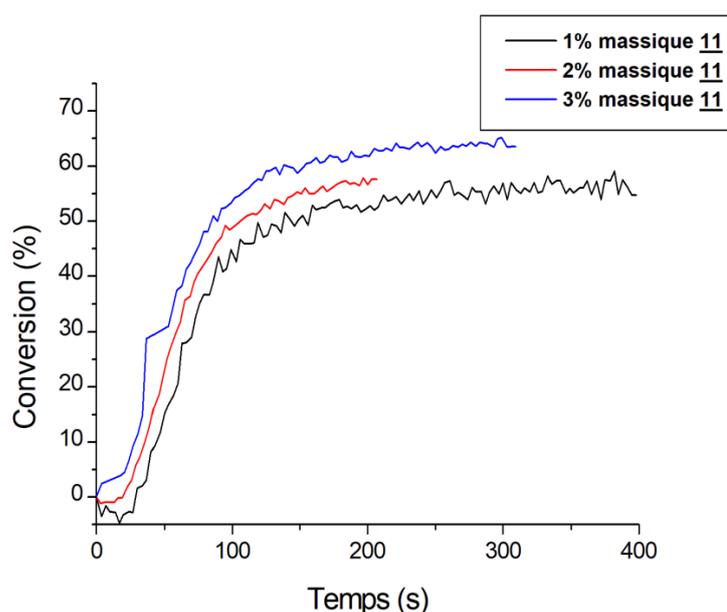
Tableau 3.2 : Taux de conversion de polymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA, après 100 s d'irradiation, taux de conversions maximum et les durées de polymérisation obtenus sous irradiation de LED centrée à 375 nm en présence de l'alcoxyamine **11** (1% massique) avec ou sans 4-dppba (2% massique) sous air, en échantillon épais (i.e. 1.4 mm).

Système	<b>11</b>	<b>11 + 4-dppba</b>
Cf (100 s)	NP	44%
Cf max (t(s))	NP	55% (238 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	NP	210

Les résultats de photopolymérisation montrent que l'utilisation de la 4-dppba est nécessaire pour amorcer la polymérisation. En effet, l'alcoxyamine n'est pas

suffisamment performante pour contrer l'effet du dioxygène sur la polymérisation radicalaire.

De manière similaire, des tests de photopolymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) ont été réalisés avec 2% massique ou 3% massique de l'alcoxyamine **11** et de 2% massique de 4-dppba (2% massique) afin d'étudier l'impact de la concentration d'alcoxyamine sur la vitesse de polymérisation et le taux de conversion. Les profils de polymérisation à 375 nm sont présentés sur la figure 3.3.



*Figure 3.3 : Profils de photopolymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA sous l'irradiation de LED centrée à 375 nm, sous air, échantillon épais (i.e. 1.4 mm) en présence de l'alcoxyamine **11** (1%, 2% ou 3% massique) et en présence de 4-dppba (2% massique).*

Les taux de conversion mesurés par FTIR après 100 secondes d'irradiation, les taux de conversion finaux, ainsi que les durées de polymérisation sont rassemblés tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Taux de conversion de polymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA, après 100 s d'irradiation, taux de conversions maximum obtenus et durées de polymérisation obtenus sous irradiation de LED centrée à 375 nm, sous air, en échantillon épais (*i.e.* 1.4 mm) en présence de l'alcoxyamine **11** (1%, 2% ou 3% massique) et de 4-dppba (2% massique).

Proportion <b>11</b>	1% massique	2% massique	3% massique
<b>Cf (100 s)</b>	44%	48%	53%
<b>Cf max</b>	55% (238 s)	56% (154 s)	62% (138 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	210	130	110

Ces résultats confirment que l'augmentation de la proportion massique de photoamorceur accélère la polymérisation et augmente la conversion. En effet, l'augmentation de la proportion de l'alcoxyamine augmente à la fois la conversion après 100 secondes d'irradiation, le taux de conversion final, et diminue le temps d'irradiation nécessaire pour obtenir la conversion maximum. Cependant, les expériences ont également montré qu'une polymérisation trop rapide n'est pas nécessairement souhaitable. En effet, la photopolymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA contenant 3% massique d'alcoxyamine **11** à 375 nm, le polymère obtenu est déformé, indiquant un stress caractéristique d'un phénomène trop rapide.

Ces résultats très encourageants nous ont poussé à augmenter la longueur d'onde d'irradiation à 405 nm, puisque l'objectif de ce travail de thèse est d'amorcer la polymérisation à cette longueur d'onde, afin d'étudier les possibilités de synthèse de polymère via l'impression 3D. Les profils de photopolymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w), en présence de l'alcoxyamine **11** (1%, 2% ou 3% massique), en présence de 4-dppba (2% massique), sous air, en échantillon épais (*i.e.* 1.4 mm), sous l'irradiation de LED centrée à 405 nm sont présentés figure 3.4.

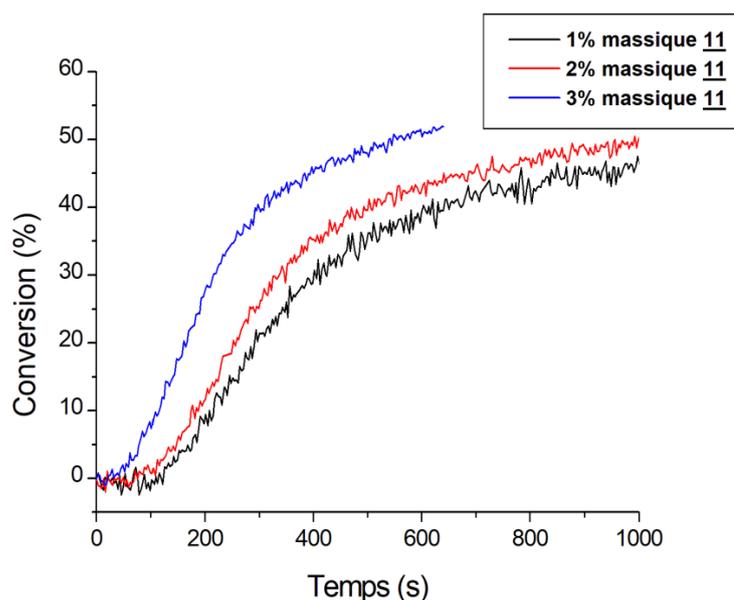


Figure 3.4 : Profils de photopolymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA sous l'irradiation de LED centrée à 405 nm, sous air, en échantillon épais (i.e. 1.4 mm) en présence de l'alcoxyamine 11 (1%, 2% ou 3% massique) et en présence de 4-dppba (2% massique).

Les taux de conversion mesurés par FTIR après 100 secondes d'irradiation, taux de conversion finaux, ainsi que les durées de polymérisation sont rassemblés tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Taux de conversion de polymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA, après 100 s d'irradiation, taux de conversion maximum et durées de polymérisation obtenus sous irradiation de LED centrée 405 nm en présence de l'alcoxyamine 11 (1%, 2% ou 3% massique) et de 4-dppba (2% massique), sous air et en échantillon épais (i.e. 1.4 mm).

Proportion <u>11</u>	1% massique	2% massique	3% massique
<b>Cf (100 s)</b>	1%	1%	7%
<b>Cf max</b>	45% (882 s)	48% (818 s)	51% (585 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	790	720	535

Ces résultats montrent qu'à 405 nm, l'augmentation de la proportion de photoamorceur ne permet pas d'avoir une conversion effective après 100 secondes d'irradiation. En effet, la polymérisation n'est pas amorcée au bout de 100 secondes en présence de 1% ou 2% massique de photoamorceur, et celle-ci commence tout juste

lorsque la polymérisation s'effectue en présence de 3% massique d'alcoxyamine **11**. De plus, à 405 nm, l'augmentation de la proportion de photoamorceur n'augmente pas de façon significative le taux de conversion final. En effet, dans les trois cas, celui-ci est proche de 48 %. Cependant, le processus de polymérisation dure plus de deux minutes supplémentaires lorsque la proportion passe de 2% massique à 3% massique, et plus de quatre minutes supplémentaires lorsqu'elle passe de 1% massique à 3% massique. Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence de radicaux nitroxydes dans le milieu qui perturbent le déroulement de la propagation.

Ces résultats montrent également que l'alcoxyamine **11** est plus efficace à 375 nm et à 405 nm. Ces résultats sont prévisibles compte-tenu des valeurs des coefficients d'extinction molaire. Cependant, bien que très résiduelle, l'absorbance du composé **11** permet d'amorcer la polymérisation de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) à 405 nm.

Ces résultats nous ont encouragés à changer de résine de monomère. Ainsi, des tests de photopolymérisation ont été effectués dans le TMPTA afin de savoir si la polymérisation d'une résine acrylate serait plus rapide (schéma 3.9).

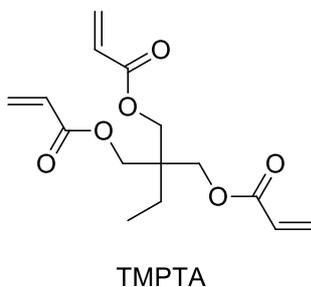


Schéma 3.9 : Structure du TMPTA.

Le monomère TMPTA est un triacrylate. Ainsi, si une conversion de 33% est obtenue par FTIR, cela indique généralement que chaque monomère a réagi *via* une de ses fonctions acrylates.

Les premiers tests de photopolymérisation ont été réalisés comme précédemment en présence du composé **11** (1%, 2% ou 3% massique) et de 4-dppba (2% massique) sous

l'irradiation d'une LED centrée à 375 nm, sous air et en échantillon épais (*i.e.* 1.4 mm) (figure 3.5).

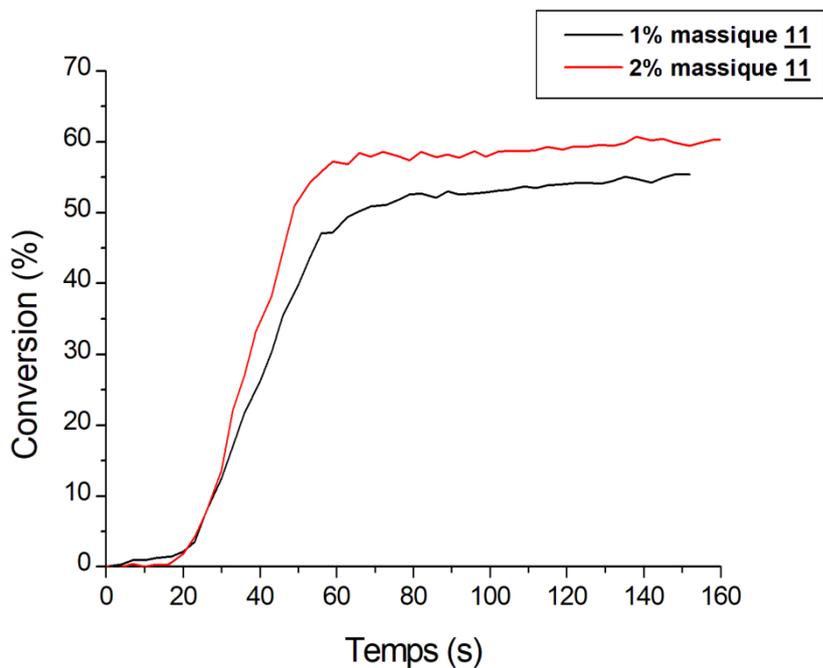


Figure 3.5 : Profils de photopolymérisation de la résine TMPTA sous l'irradiation de LED centrée à 375 nm en présence de l'alcoxyamine **11** (1% ou 2% massique) et de 4-dppba (2% massique, sous air et en échantillon épais (*i.e.* 1.4 mm)).

Les taux de conversion mesurés par FTIR après 100 secondes d'irradiation, les taux de conversion finaux, ainsi que les durées de polymérisation sont rassemblés tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Taux de conversion de polymérisation de la résine TMPTA, après 100 s d'irradiation, taux de conversion maximum, ainsi que les durées de polymérisation obtenus sous irradiation de LED centrée à 375 nm en présence de l'alcoxyamine **11** (1% ou 2% massique) et de 4-dppba (2% massique), sous air et en échantillon épais (i.e. 1.4 mm).

Proportion <b>11</b>	1% massique	2% massique
<b>Cf (100 s)</b>	52 %	57%
<b>Cf max</b>	54% (119 s)	58% (66 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	95	45

Ces résultats montrent que la photopolymérisation du TMPTA peut être amorcée par le composé **11** à 375 nm. Par ailleurs, l'augmentation de la proportion du composé **11** permet de réduire le temps d'irradiation, mais n'augmente pas la conversion de façon significative, probablement due à la présence de radicaux nitroxyde dans le milieu. Ces résultats montrent que l'alcoxyamine semble plus efficace avec la résine TMPTA, puisque plus de fonctions ont réagi. Cependant, dans ce cas, les matériaux obtenus ne sont pas secs au toucher, indiquant que l'intégralité des monomères n'a pas réagi et suggérant la formation d'un réseau.

Des tests d'amorçage de la polymérisation de la résine TMPTA ont été également faits à 405 nm, en présence de 1% ou 2% massique de l'alcoxyamine **11**, et de 2% massique de 4-dppba, sous air, et en échantillon épais (i.e. 1.4 mm) (figure 3.6).

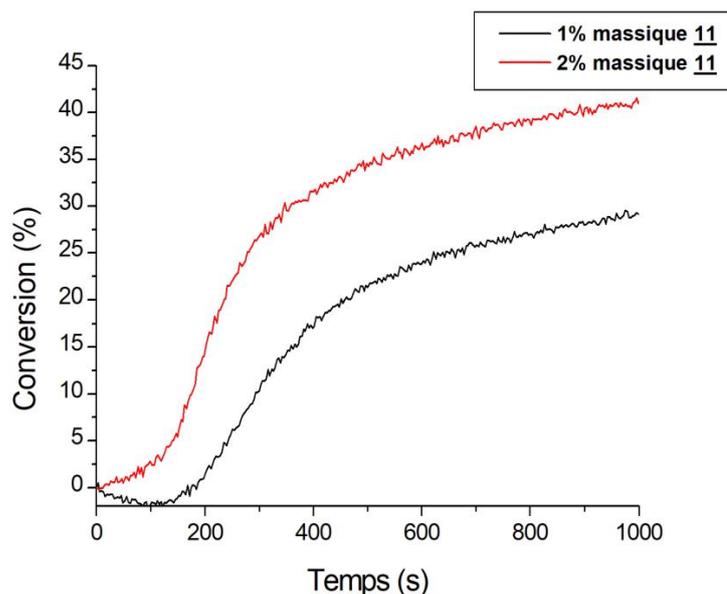


Figure 3.6 : Profils de photopolymérisation de la résine TMPTA sous l'irradiation de LED centrée à 405 nm en présence de l'alcoxyamine **11** (1% ou 2% massique) et de 4-dppba (2% massique), sous air, en échantillon épais (i.e. 1.4 mm).

Les taux de conversion mesurés par FTIR après 100 secondes d'irradiation ainsi que les taux de conversion finaux sont rassemblés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Taux de conversion de polymérisation de la résine TMPTA, après 100 s d'irradiation, taux de conversions maximum et durées de polymérisation obtenus sous irradiation d'une LED centrée à 405 nm en présence de l'alcoxyamine **11** (1% ou 2% massique) et de 4-dppba (2% massique) sous air, en échantillon épais (i.e. 1.4 mm).

Proportion <b>11</b>	1% massique	2% massique
<b>Cf (100 s)</b>	NP	3%
<b>Cf max</b>	28% (827 s)	39% (779 s)
<b>Durée de polymérisation (s)</b>	700	650

Ces résultats montrent qu'à 405 nm, la photopolymérisation n'est pas efficace après 100 secondes d'irradiation. En revanche, l'augmentation de la concentration d'alcoxyamine permet à la fois d'accélérer la polymérisation et d'augmenter la concentration. Cependant, aucun des tests réalisés n'a permis l'obtention de matériaux obtenus secs au toucher.

Pour résumer, ces résultats ont montré que l'alcoxyamine est susceptible d'amorcer, à 375 nm et à 405 nm, la photopolymérisation radicalaire de deux résines distinctes : une résine méthacrylate, le mélange BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w), et une résine acrylate, le TMPTA. Cependant, les taux de conversion obtenus indiquent que la photopolymérisation n'est pas suffisamment efficace pour les tests en impression 3D. En effet, la polymérisation n'est pas suffisamment rapide pour que le polymère formé adhère à la plateforme de l'imprimante 3D. Ainsi, pour effectuer les tests de réamorçage, des tests d'écriture laser ont été effectués.

### **3. Tests d'écriture laser**

#### **3.1 Tests préliminaires**

Les tests d'écriture laser ont d'abord été effectués dans la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w). Au vu de la réactivité observée, la résine choisie contient 1% massique du composé **11** et 2% massique de 4-dppba. En effet, les lasers étant bien plus énergétiques que les LEDs, les résultats observés montrent que ce système pourrait être suffisamment performant pour synthétiser un polymère dans ces conditions. L'expérience d'écriture laser a été réalisée sous air.

Le modèle choisie est constitué des initiales de l'Institut de Chimie Radicalaire (*i.e.* ICR). Après lavage, le polymère obtenu est analysé par microscopie optique (figure 3.7).



Figure 3.7 : Image de microscopie optique du polymère BisGMA/TEGDMA amorcé par le composé II (1% massique) en présence de 4-dppba obtenue par écriture laser.

Malgré quelques imperfections, cette image montre que le polymère a été synthétisé en 3D. L'analyse par microscopie optique a également permis d'**analyser** la forme du polymère obtenu afin d'en déterminer ses dimensions (figure 3.8).

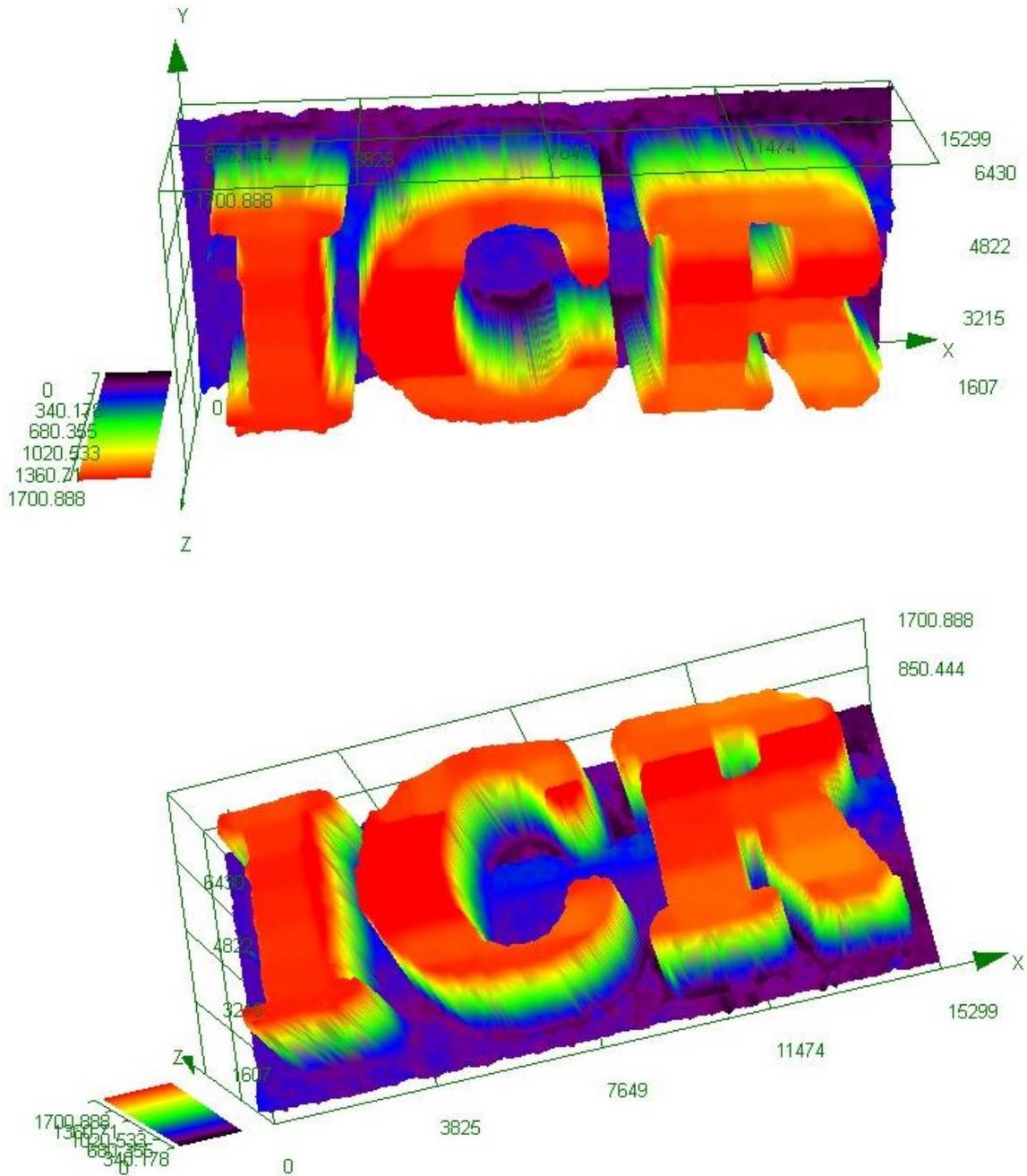


Figure 3.8 : Analyse par microscopie optique du polymère BisGMA/TEGDMA obtenus par écriture laser.

Cette analyse montre une hétérogénéité d'épaisseur. En effet, le polymère est plus épais au centre des polymères, comme le montre la partie en rouge plus sombre sur la modélisation. L'analyse montre que l'ensemble de la surface a une longueur de 14934  $\mu\text{m}$ , une largeur de 5157  $\mu\text{m}$  et une épaisseur maximale de 1361  $\mu\text{m}$ .

Ainsi un polymère en 3D à partir de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) a pu être synthétisé grâce à l'écriture laser. Des résultats similaires n'ont pas pu être obtenus avec la résine TMPTA. En effet, le système composé d'un 1% massique du composé **11** et de 2% massique de 4-dppba n'est pas suffisamment efficace pour amorcer la photopolymérisation rapidement à 405 nm, même sous l'irradiation d'un laser. Même en augmentant la proportion de photoamorceur et de phosphine, l'obtention d'un polymère en 3D n'est pas possible. Cela peut s'expliquer par le fait que le temps d'inhibition à 405 nm est d'environ 200 secondes dans le cas de la photopolymérisation du TMPTA, et de 110 secondes dans le cas de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w), dû notamment à la viscosité de la résine méthacrylate. Or en écriture laser, le faisceau lumineux ne reste que quelques secondes sur chaque point. La vitesse d'amorçage joue donc un rôle primordial pour assurer le bon déroulement de la polymérisation en 3D.

### 3.2 Tests de réamorçage

#### 3.2.1 Principe du réamorçage

Afin d'étudier les possibilités de réamorçage en 3D, nous devons tout d'abord étudier la possibilité de réamorçage à partir de polymère 3D (figure 3.9).

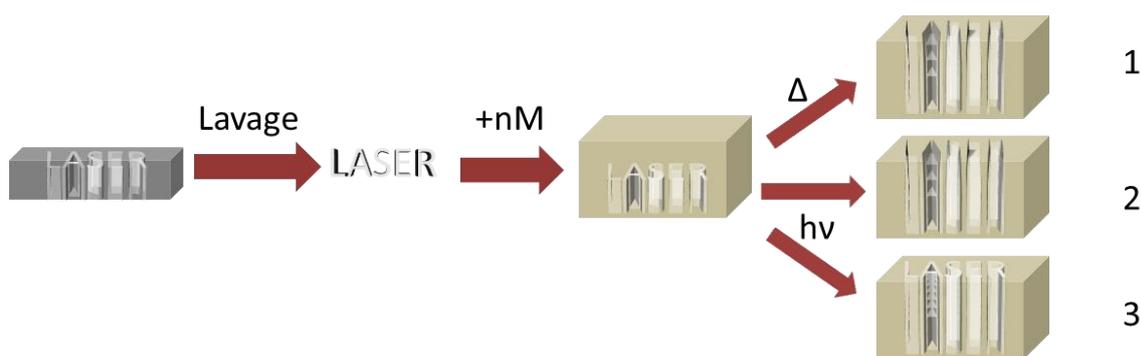


Figure 3.9 : Principe du réamorçage grâce à l'écriture laser.

Le principe est de synthétiser un premier polymère en 3D d'une épaisseur de moindre par rapport aux tests précédemment réalisés en écriture laser. Celui-ci est lavé et remis en présence d'un second monomère. Puis, l'alcoxyamine **11** étant thermosensible,

le mélange polymère/monomère a été soumis à un test de réamorçage thermique (1), ici à 105 °C. L'expérience n'est pas géo-sélective, et doit conduire à l'obtention d'un polymère plus épais et moins bien défini. De plus, un second type de réamorçage a été testé : le réamorçage photochimique. Le mélange polymère/monomère a été soumis à l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm, longueur d'onde des LEDs des imprimantes 3D (2). Ce processus, également non géo-sélectif, doit permettre l'obtention d'un polymère plus épais, mais moins net. Enfin, un test de réamorçage photochimique géo-sélectif par écriture laser a été effectué (3). Dans ce cas, le polymère devrait gagner en épaisseur en conservant sa forme.

Dans notre cas, le premier polymère a été synthétisé à partir d'une résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) contenant 1% massique de l'alcoxyamine **11** et 2% massique de 4-dppba, sous l'irradiation d'un laser à 405 nm ou sous l'irradiation d'un projecteur LED à 405 nm en utilisant un masque, sous air. Pour les tests de réamorçage, deux résines ont été étudiées : le mélange BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) ou le TMPTA.

### 3.2.2 Résultats de réamorçage

Les premiers tests ont été réalisés en utilisant la résine BisGMA/TEGDMA comme premier et second monomère. Dans un premier temps, après l'obtention d'un premier polymère ayant la forme d'un R, celui-ci est mis en présence de la résine méthacrylate, puis le tout est chauffé à 105 °C pendant 4 heures. En effet, l'alcoxyamine **11** est une molécule photo et thermosensible, la rupture de la liaison NO-C est possible sous activation thermique (figure 3.10).

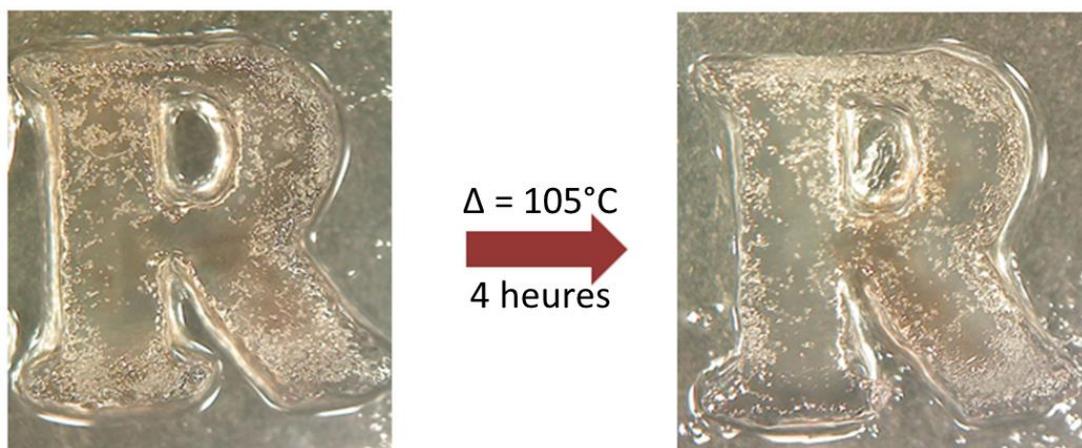


Figure 3.10 : Réamorçage thermique avec la résine BisGMA/TEGDMA.

L'analyse du polymère après chauffage et lavage montre la déformation du R indiquant la synthèse de nouveau polymère. Ainsi, l'activation thermique a permis la rupture de la macroalcoxyamine afin de réamorcer la polymérisation.

Ces résultats nous ont poussés à tester le réamorçage photochimique. Pour ce faire, un polymère synthétisé par impression 3D est mis en présence de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w), puis le mélange est irradié pendant 2000 secondes sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm, sous air (figure 3.11).

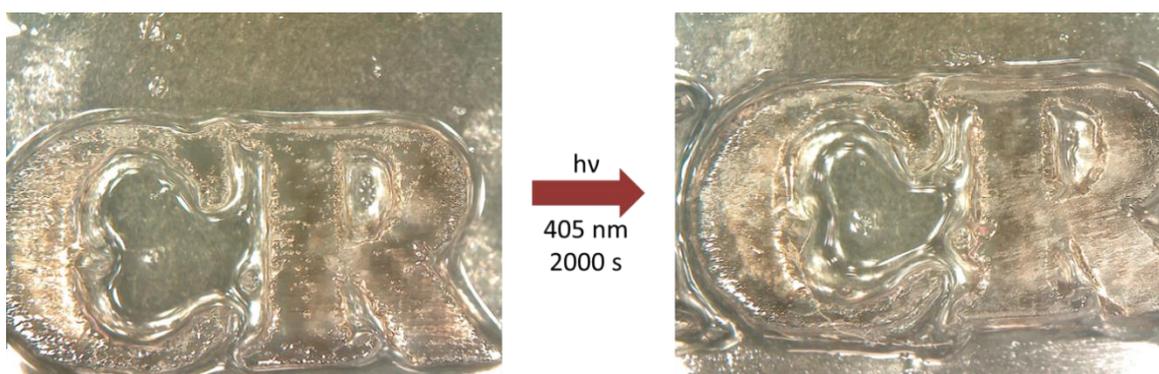


Figure 3.11 : Réamorçage photochimique avec la résine BisGMA/TEGDMA

L'analyse du polymère après irradiation montre également une déformation du polymère caractéristique de la synthèse d'un nouveau polymère. De plus, avant irradiation, le polymère était collant. Compte tenu de la résine utilisée, cela indique une

polymérisation incomplète. Après irradiation, le polymère est sec au toucher et dur, caractéristique de la consommation des monomères piégés dans le réseau.

Ces résultats nous ont poussés à tester le réamorçage photochimique grâce à l'écriture laser. Ainsi le premier polymère formé par impression 3D est lavé puis rempli d'une résine de monomères BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w). Puis le mélange est irradié sélectivement grâce à l'écriture laser à 405 nm sous air. L'objectif est d'orner un R (figure 3.12).

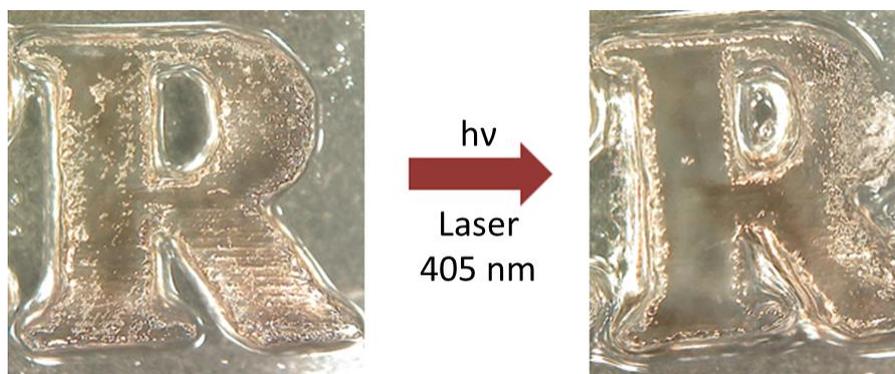


Figure 3.12 : Réamorçage photochimique avec la résine BisGMA/TEGDMA grâce à l'écriture laser.

L'étude du polymère après l'expérience montre que le mélange polymère/monomère n'a pas été correctement centré par rapport au faisceau du laser. Cependant, les images montrent que l'écriture laser a permis de modifier le polymère formé sans ajout de photoamorceur.

Fort de ces résultats, nous avons décidé de changer la résine de monomère utilisée en tant que second monomère afin de voir si la formation du macro-copolymère à bloc poly(BisGMA/TEGDMA)-polyTMPTA était possible.

Pour ce faire, les tests ont été effectués en synthétisant un premier polymère obtenu à partir d'une résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) contenant 1% massique du composé **11** et 2% massique du 4-dpbba, sous air, après 30 secondes sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm, classiquement utilisées en impression 3D, grâce à un filtre indiquant USAF. Après lavage, le polymère obtenu est mis en présence d'une résine de monomère TMPTA. Le mélange est de nouveau irradié pendant 30 secondes à 405 nm, sous air,

sans filtre. Les images obtenues par microscopie optique sont présentées sur la figure 3.13.



*Figure 3.13 : A. polymérisation initiale en utilisant un filtre «USAF» à partir d'une résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) en utilisant un projecteur 3D à LED@405 nm. B. Polymère obtenu après irradiation du mélange polymère/TMPTA pendant 30 secondes à 405 nm (dans le monomère TMPTA après lavage de la surface). Aucune réactivation ne se produit pour un photoamorceur classique.*

Les images de microscopie pré- et post-réactivation montrent une déformation du polymère. En effet, avant l'expérience de réactivation, la barre verticale du U avait une largeur de 0.35 mm, alors qu'après 30 secondes d'irradiation, celle-ci a une largeur de 0.52 mm. Cette expérience montre que, sous l'irradiation d'une LED classiquement utilisée en impression 3D, le réamorçage fonctionne.

## 3.2.3 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Afin de confirmer que le réamorçage était bien dû à la rupture de la macroalcoxyamine, une expérience de RPE a été réalisée. Un échantillon du polymère synthétisé grâce à l'écriture laser à partir d'une résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) contenant 1% massique du composé **11** et 2% massique de 4-dppba, a été prélevé et étudié en RPE sous l'irradiation d'une lampe centrée à 365 nm (figure 3.14).

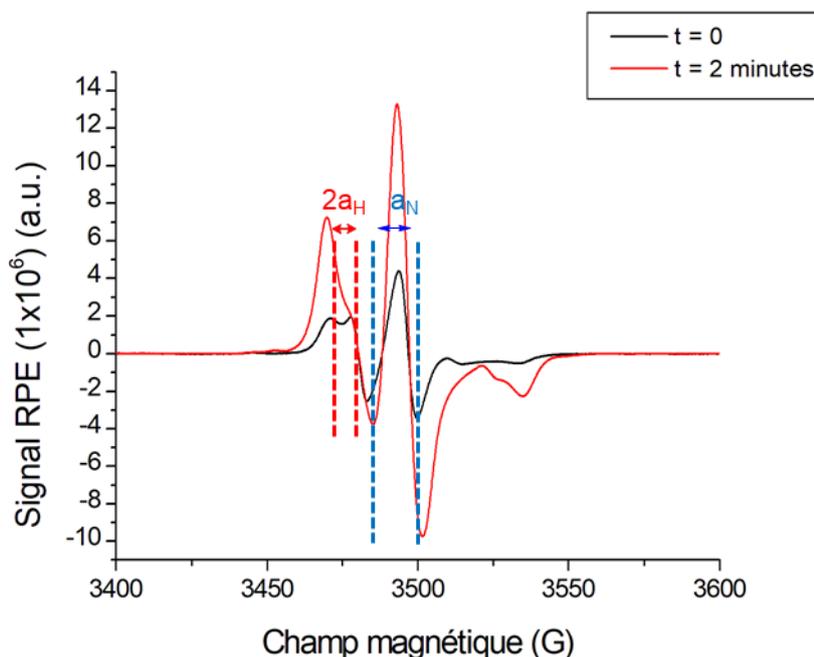


Figure 3.14 : Spectres RPE du poly(BisGMA/TEGDMA) sous l'irradiation d'une lampe à 365 nm à  $t = 0$  et  $t = 2$  minutes.

L'expérience de RPE montre la présence de radicaux nitroxydes avant irradiation. Cela indique que l'intégralité des nitroxydes formés lors de la photolyse du composé **11** n'a pas piégé les chaînes en croissance. Les nitroxydes étaient piégés dans le réseau polymère et donc protégés de la dégradation. La RPE étant une technique très sensible, ceux-ci sont détectables lors de l'expérience. Cependant, après 2 minutes d'irradiation à 365 nm, on observe une exaltation du signal, caractéristique de la production de nouveaux nitroxydes. En effet, un spectre constitué de trois raies est obtenu (schéma 3.10).

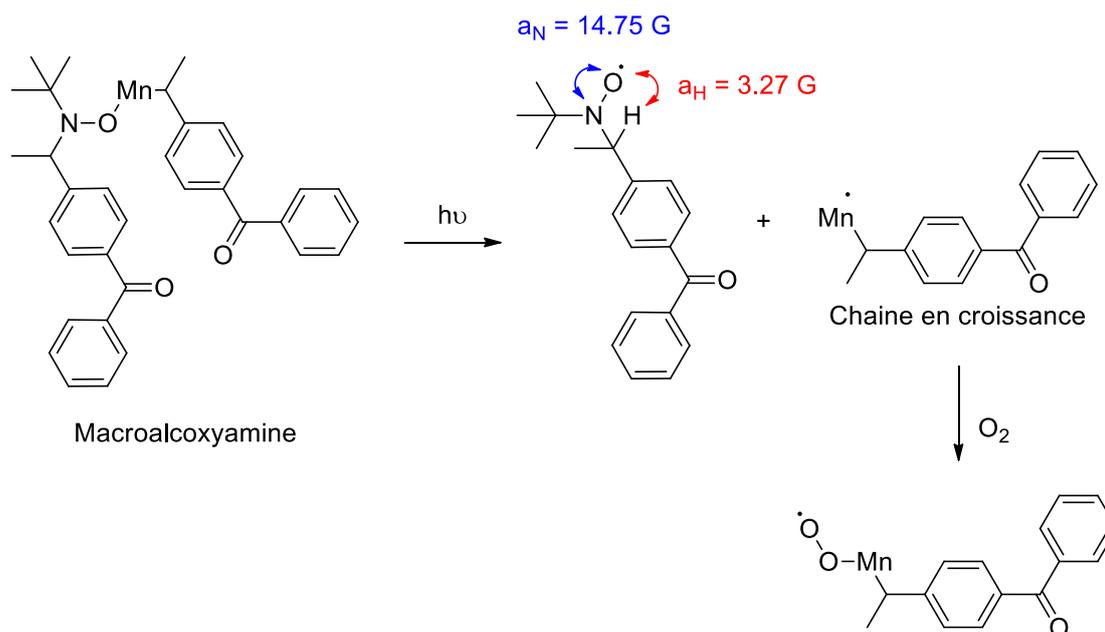


Schéma 3.10 : Photolyse à 365 nm de la macroalcoxyamine en présence de dioxygène.

Les expériences de RPE se font en présence de dioxygène. Ainsi, après rupture de la liaison NO-C de la macroalcoxyamine, les radicaux alkyles libérés, très instables sont piégés par le dioxygène afin de former des radicaux peroxytes, empêchant leur recombinaison avec les radicaux nitroxydes. Ceux-ci peuvent ainsi être détectés. L'analyse du spectre a permis de déterminer la valeur des couplages ( $a_N = 14.75 \text{ G}$ ,  $a_H = 3.27 \text{ G}$ ). Ces données sont en accord avec celles de la littérature.<sup>5</sup> La chaîne en croissance, libérée lors de la photolyse, peut réagir avec les monomères présents dans le milieu afin d'amorcer la seconde polymérisation.

Pour résumer, les tests d'écriture laser ont montré que la formation d'un polymère BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) en 3D peut être amorcée, sous air, par 1% massique de l'alcoxyamine **11** en présence de 2% massique de 4-dppba. En revanche, ce système n'est pas suffisamment efficace pour synthétiser le poly-TMPTA.

Par ailleurs, les tests de réamorçage ont montré la pertinence d'utiliser la NMP2, afin de moduler la propriété d'un premier polymère en utilisant celui-ci comme macro-photoamorceur pour la synthèse d'un second polymère. En effet, les tests de réamorçage ont montré que le réamorçage thermique et photochimique était possible à la fois avec la résine BisGMA/TEGDMA et la résine TMPTA.

#### **4. Conclusion**

Ces tests de photopolymérisation ont montré que l'alcoxyamine **11**, en présence de 2% massique de 4-dppba, est susceptible d'amorcer la photopolymérisation à la fois de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w), et dans une moindre mesure la photopolymérisation de la résine TMPTA, sous air, sous l'irradiation de LED centrées à 375 nm et 405 nm.

Par ailleurs, le système photoamorçant constitué de 1% massique du composé **11** et 2% massique de 4-dppba est capable de synthétiser un polymère en 3D à partir de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w), sous air, grâce à l'écriture laser à 405 nm.

De plus, des tests de réamorçage ont montré que la synthèse de macro-copolymère à bloc était possible par NMP2. En effet, le réamorçage à partir du polymère précédemment constitué est possible en présence de BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) sous activation thermique et photochimique à 405 nm. Le réamorçage photochimique à 405 nm est également possible en présence de la résine TMPTA.

Enfin, l'expérience de RPE a confirmé que le réamorçage était effectivement dû à une rupture de la macroalcoxyamine libérant la chaîne en croissance réactive.

## 5. Bibliographie

- (1) Dufils, P.-E.; Chagneux, N.; Gigmes, D.; Trimaille, T.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P. Intermolecular Radical Addition of Alkoxyamines onto Olefins: An Easy Access to Advanced Macromolecular Architectures Precursors. *Polymer* **2007**, *48* (18), 5219–5225.
- (2) Gigmes, D. *Nitroxide Mediated Polymerization: From Fundamentals to Applications in Materials Science*; Royal Society of Chemistry, 2015.
- (3) Morris, J.; Telitel, S.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E.; Lalevée, J.; Clément, J.-L.; Guillaneuf, Y.; Gigmes, D. Novel Polymer Synthesis Methodologies Using Combinations of Thermally- and Photochemically-Induced Nitroxide Mediated Polymerization. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (5), 754–763.
- (4) Telitel, S.; Telitel, S.; Bosson, J.; Spangenberg, A.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Clément, J.-L.; Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Soppera, O. Nitroxide Mediated Photopolymerization: A Versatile Tool for the Fabrication of Complex Multilayer Polyfunctional Copolymer Nanostructures. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1* (5), 1400067.
- (5) Guillaneuf, Y.; Versace, D.-L.; Bertin, D.; Lalevée, J.; Gigmes, D.; Fouassier, J.-P. Importance of the Position of the Chromophore Group on the Dissociation Process of Light Sensitive Alkoxyamines. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (21), 1909–1913.



## Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, notre objectif était de trouver des systèmes photoamorçants efficaces à 405 nm afin de pouvoir synthétiser des polymères en 3D.

Le premier axe consistait à synthétiser des sels d'iodonium efficaces pour amorcer rapidement la photopolymérisation dans le visible. Pour ce faire, nous avons choisi de greffer le motif sel d'iodonium sur un chromophore naphthalimide. En effet, ceux-ci présentent une absorption entre 300 nm et 600 nm. Cependant, les sels d'iodonium étant extrêmement réactifs, leur synthèse est compliquée. Ainsi, nous avons seulement pu synthétiser des sels d'iodonium dont le maximum d'absorption est à 333 nm. Les tests de photopolymérisation ont montré que de tels sels d'iodonium n'étaient efficaces à 405 nm uniquement avec des résines très réactives, telles que la résine méthacrylate commerciale A1. Pour amorcer la photopolymérisation de la résine EPOX, les tests ont dû être effectués à 365 nm. L'étude en photopolymérisation cationique du sel d'iodonium portant le contre-anion TFSI a montré des performances inférieures aux sels d'iodonium  $\text{SbF}_6^-$  et  $\text{PF}_6^-$ , cependant des tests de cytotoxicité réalisés par l'équipe de Bernd Strehmel montrant que la faible toxicité des sels d'iodonium TFSI font de tel sels d'iodonium une alternative crédible aux sels classiquement utilisés.

Par ailleurs, l'ajout de composé conduisant à la formation de complexe de transfert de charge permet de décaler l'absorption de façon hyperchrome. En effet, l'ajout d'une amine tertiaire, la 4NNTMA a permis de former *in situ* des complexes de transfert de charge et d'amorcer, sous air, la photopolymérisation de la résine TMPTA à 405 nm. L'ajout de dioxyde de titane permet d'accélérer la polymérisation. Enfin, grâce au système sel d'iodonium/amine, la synthèse de polymère en 3D a été possible en utilisant l'écriture laser.

Cependant, pour rendre efficace la polymérisation cationique à 405 nm, il est nécessaire de synthétiser des naphthalimides présentant une meilleure absorbance à 405 nm. Pour ce faire, l'ajout de motif morpholine ou hexylamine en position 4 du naphthalimide aura pour effet de décaler de façon bathochrome l'absorbance des sels d'iodonium (schéma C.1).

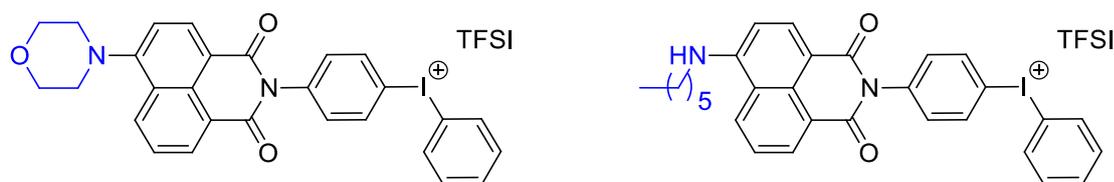


Schéma C.1 : Structure de sels d'iodonium envisagés.

De plus, nous envisageons également de changer la nature du chromophore. Au cours de l'étroite collaboration entre notre groupe et celui de Jacques Lalevée, les dicétopyrrolopyrroles (DKPP : *Diketopyrrolopyrrole*) ont été étudiés en photopolymérisation. Les résultats obtenus ont montré que ceux-ci constituent d'excellents photosensibilisateurs des sels d'iodonium, efficaces même en très faible proportion massique. Nous nous proposons donc de synthétiser des DKPPs greffés par des sels d'iodonium (schéma C.2).

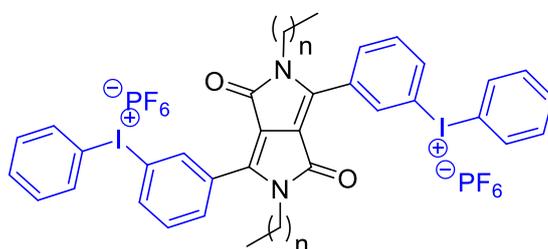


Schéma C.2 : Structure de sel d'iodonium greffé sur un DKPP envisagé.

Le second axe concernant la possibilité de synthétiser des copolymères à bloc grâce à la NMP2 a donné des résultats préliminaires plutôt encourageants. Il a en effet été démontré que l'alcoxyamine **11** était capable d'amorcer la photopolymérisation des résines BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) et TMPTA à 405 nm en présence d'une phosphine. Par ailleurs, l'utilisation de l'écriture laser a permis de synthétiser des polymères en 3D à partir de la résine BisGMA/TEGDMA (70/30 w/w) et d'utiliser le polymère obtenu comme macroamorceur pour des tests de réamorçage photochimique et thermique. Cependant, cette alcoxyamine manque de réactivité à 405 nm pour permettre son utilisation en impression 3D. Ainsi, la synthèse d'alcoxyamine portant des





## **Experimental section**

1.	Experimental procedures for the synthesis of the photoinitiators.....	145
1.1	General procedure .....	145
1.2	Synthesis of the naphthalimide derivative .....	145
1.3	Synthesis of the alcoxyamine.....	151
2.	UV-visible absorption spectroscopy .....	152
3.	Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....	153
3.1	Instrument .....	154
3.2	Samples preparation.....	154
3.3	Results interpretation .....	155
4.	3D writing experiments .....	155
5.	Computational procedure.....	155



## 1. Experimental procedures for the synthesis of the photoinitiators

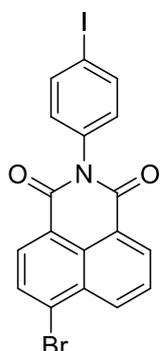
### 1.1 General procedure

All reagents and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy and NMR were performed at the Aix-Marseille University' Spectropole. HRMS mass spectral analysis was performed with a SYNAPT G2 HDMS (Waters) mass spectrometer.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker AC 400 spectrometer of the Spectropole:  $^1\text{H}$  (400 MHz),  $^{19}\text{F}$  (376 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (100 MHz). The  $^1\text{H}$  chemical shifts were referenced to the solvent peak  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  (2.05 ppm),  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (2.50 ppm),  $\text{CDCl}_3$  (7.26 ppm) and the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts, determined by  $^{13}\text{C}$ -APT experiment, were referenced to the solvent peak Acetone- $\text{D}_6$  (29.8 ppm and 206.3 ppm),  $\text{DMSO-}D_6$  (39.5 ppm),  $\text{CDCl}_3$  (77.2 ppm). Chromatography on atmospheric pressure column was performed on silica gel 60 with particle size of 40-63 nm (Merck). Eluents were specified for each operation. All the products were prepared with analytical purity up to accepted standards for new organic compounds (> 98%); their purity was checked by high field NMR analysis.

### 1.2 Synthesis of the naphthalimide derivative

#### 1.2.1 Synthesis of the iodine-based naphthalimide

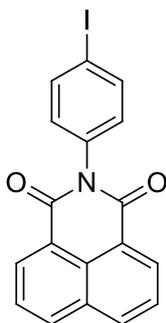
##### **4-Bromo-*N*-(*p*-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (**1**).**



A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (0.6 g, 2.17 mmol,  $M = 277.07$  g/mol), 4-iodoaniline (949 mg, 4.33 mmol, 2 eq.,  $M = 219.02$  g/mol) and imidazole (2.95 g, 43.31 mmol, 20 eq.,  $M = 68.08$  g/mol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18 mL) was stirred at reflux temperature for 3 h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was taken up in absolute ethanol and the resulting suspension was sonicated for 15 min. The suspension was filtered and washed with ethanol to provide the pure product as white solid (857 mg, 1.79 mmol, 83 % yield).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 7.08 (d, 2H,  $J = 8.6$  Hz), 7.90 (m, 3H), 8.10 (d, 1H,  $^3J = 7.8$  Hz), 8.47 (d, 1H,  $^3J = 7.8$  Hz), 8.66 (dd, 1H,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz), 8.71 (dd, 1H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 94.6 ( $\text{C}_q$ ), 122.1 ( $\text{C}_q$ ), 123.0

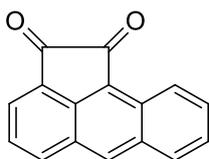
(C<sub>q</sub>), 128.2 (CH), 129.3 (C<sub>q</sub>), 130.6 (CH), 130.85 (C<sub>q</sub>), 130.93 (C<sub>q</sub>), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (CH), 133.8 (CH), 134.8 (C<sub>q</sub>), 138.6 (CH), 163.50 (C=O), 163.54 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z**: theor: 477.8934 found: 477.8933 ((M+H)<sup>+</sup> detected).

#### ***N*-(*p*-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (**2**).**



A mixture of 1,8-naphthalic anhydride (2.10 g, 10.60 mmol, M = 198.17 g.mol<sup>-1</sup>), 4-iodoaniline (4.70 g, 21.46 mmol, 2.eq., M = 219.02 g.mol<sup>-1</sup>) and imidazole (14.17 g, 208.13 mmol, 20 eq., M = 68.08 g.mol<sup>-1</sup>) in chloroform (70 mL) was refluxed for 24h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was taken up in absolute ethanol and the resulting suspension was sonicated for 15 min. The suspension was filtered off and washed with ethanol to afford the pure product as a grey solid (3.87 g, 9.69 mmol, 91% yield). **<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm)**: 7.05-7.10 (m, 2H), 7.80 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 7.85-7.90 (m, 2H), 8.28 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz), 8.64 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz). **<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm)**: 94.5 (C<sub>q</sub>), 122.7 (C<sub>q</sub>, 2C), 127.2 (CH, 2C), 128.6 (C<sub>q</sub>), 130.8 (CH, 2C), 131.9 (CH, 2C), 131.8 (C<sub>q</sub>), 134.6 (CH, 2C), 135.3 (C<sub>q</sub>), 138.7 (CH, 2C), 164.2 (C=O, 2C). **HRMS (ESI MS) m/z**: theor: 399.9829 found: 399.9829 ((M + H)<sup>+</sup> detected).

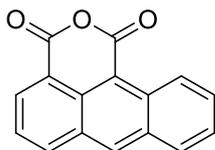
#### **Aceanthrylene-1,2-dione (**4**).**



A mixture of oxalyl chloride (15.67 g, 10.8 mL, 0.12 mol, 5.5 eq., M = 126.93 g/mol, d = 1.455), anthracene (4.0 g, 22.4 mmol, M = 178.23 g/mol) and carbon disulfide (48 mL) was stirred in a 250 mL two-neck round bottom flask, under argon atmosphere. The mixture was cooled to 0 °C with an ice bath. Anhydrous AlCl<sub>3</sub> (4.8 g, 36.0 mmol, 1.6 eq., M = 133.34 g/mol) was added then, after stirring for 2 h, additional carbon disulfide (48 mL) and anhydrous AlCl<sub>3</sub> (3.6 g, 27.0 mmol, 1.2 eq.) were added. The mixture was stirred for further 2 h at 0 °C and then for 16 h at room temperature. Dilute aqueous HCl (2 M) was added to favor the formation of an orange precipitate. The solid was collected by filtration, washed with water, treated with 200 mL of 5 % NaOH and washed again with water. The compound was dried under vacuum to lead to an orange solid as the pure product (3.65 g, 15.7 mmol, 70 % yield). **<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm)**: 7.72 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 7.78 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 7.85 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 8.07 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 8.20 (d,

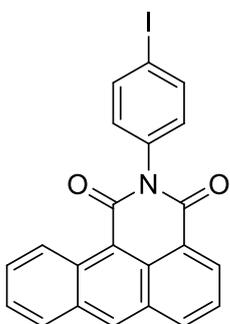
1H,  $^3J = 8.5$  Hz), 8.34 (d, 1H,  $^3J = 8.5$  Hz), 8.87 (s, 1H), 9.15 (d, 1H,  $^3J = 8.3$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 121.7 (CH), 123.2 ( $\text{C}_q$ ), 124.7 (CH), 127.3 (CH), 127.5 ( $\text{C}_q$ ), 127.6 (CH), 128.0 ( $\text{C}_q$ ), 128.2 ( $\text{C}_q$ ), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 132.3 (CH), 132.9 ( $\text{C}_q$ ), 134.0 (CH), 147.0 ( $\text{C}_q$ ), 187.6 (C=O), 189.1 (C=O); HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 233.0597 found: 233.0598 ((M+H) $^+$  detected).

### Anthracene-1,2-dicarboxylic acid anhydride (**5**).



A mixture of aceanthrylene-1,2-dione (5.37 g, 23.1 mmol,  $M = 232.23$  g/mol) was dissolved in a mixture of 110 mL of dioxane and 35 mL of aq. NaOH (2 M) was heated until reflux. Under stirring, hydrogen peroxide 30 % (50 mL, 21.75 g, 639 mmol, 27 eq.,  $d = 1.45$ ,  $M = 34.02$  g/mol) was added drop by drop and 100 mL of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M was added. The stirring was stopped overnight. Then the mixture is filtered. The crude product is dissolved in aq. KOH (2 M) and HCl (35%) is added until complete precipitation. The orange solid is filtered washed with 600 mL of demineralized.  $\text{H}_2\text{O}$  and dried to afford the pure product as a yellow solid (4.46 g, 18.0 mmol, 78% yield). HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 249.0546 found: 249.0544 ((M+H) $^+$  detected).

### *N*-(*p*-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (**3**).

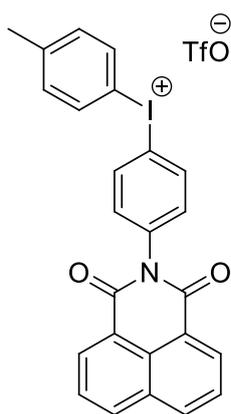


A mixture of anthracene-1,2-dicarboxylic acid anhydride (2.60 g, 10.47 mmol,  $M = 248.24$  g.mol $^{-1}$ ), 4-iodoaniline (5.15 g, 23.51 mmol, 2.2 eq.,  $M = 219.02$  g.mol $^{-1}$ ) and imidazole (13.09 g, 192.27 mmol, 18 eq.,  $M = 68.08$  g.mol $^{-1}$ ) in chloroform (95 mL) was refluxed for 24h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was taken up in absolute ethanol and the resulting suspension was sonicated for 15 min. The suspension was filtered off and washed with ethanol to afford the pure product as an orange solid (3.83 g, 8.52 mmol, 81% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 7.15 (td, 2H,  $^3J = 9.2$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz), 7.65-7.69 (m, 1H), 7.78-7.86 (m, 2H), 7.92 (td, 2H,  $^3J = 9.2$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz), 8.18 (d, 1H,  $^3J = 8.5$  Hz), 8.46 (d, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz), 8.83, (dd, 1H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz), 8.95 (s, 1H), 9.94 (d, 1H,  $^3J = 9.2$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 94.7 ( $\text{C}_q$ ), 111.3 ( $\text{C}_q$ ), 114.1 ( $\text{C}_q$ ), 121.3 ( $\text{C}_q$ ) 122.9 ( $\text{C}_q$ , 2C), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 130.8 (CH) 132.1 (CH), 132.2 (CH, 2C), 132.5 ( $\text{C}_q$ ), 133.9 (CH), 134.5 ( $\text{C}_q$ ),

136.4 (CH), 137.9 (CH), 138.3 (CH, 2C), 206.9 (C=O, 2C); **HRMS (ESI MS)** *m/z*: theor: 449.9986 found: 449.9984 ((M + H)<sup>+</sup> detected).

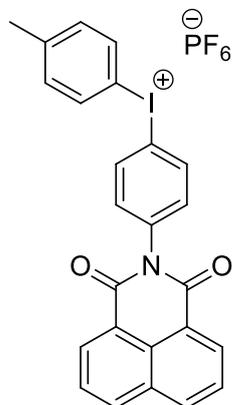
### 1.2.2 Synthesis of iodonium salt

#### (4-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(p-tolyl)iodonium trifluoromethanesulfonate (6):



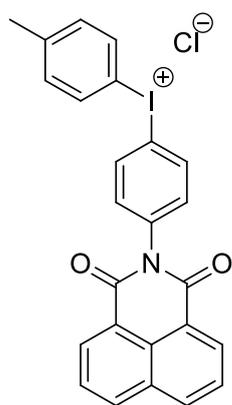
A mixture of *N*-(*p*-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (0.67 g, 1.68 mmol, *M* = 399.18 g.mol<sup>-1</sup>), *m*-CPBA (77%) (0.39 g, 1.74 mmol, 1.04 eq., *M* = 172.57 g.mol<sup>-1</sup>), toluene (0.35 mL, 30.28 mg, 3.29 mmol, 1.95 eq., *d* = 0.865, *M* = 92.14 g.mol<sup>-1</sup>), and trifluoromethanesulfonic acid (0.35 mL, 59.36 mg, 3.96 mmol, 2.4 eq., *d* = 1.696, *M* = 150.08 g.mol<sup>-1</sup>) was stirred at room temperature for 2 h. The mixture was poured into diethyl ether and the resulting precipitate was filtered off and washed with diethyl ether to afford a pure product as a light yellow solid. (0.64 g, 1.02 mmol, 61% yield). **<sup>1</sup>H NMR** (Acetone-d<sub>6</sub>) δ(ppm): 2.43 (s, 3H), 7.44 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.71 (dt, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz) 7.87 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 7.3 Hz), 8.31 (dt, 2H, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz), 8.42-8.53 (m, 6H). **<sup>19</sup>F NMR** (Acetone-d<sub>6</sub>) δ(ppm): -78.77 (s, 3F); **<sup>13</sup>C NMR** (Acetone-d<sub>6</sub>) δ(ppm): 21.4 (CH<sub>3</sub>), 111.5 (Cq), 114.2 (Cq), 121.2 (q, CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 320 Hz) 123.6 (Cq, 2C), 128.0 (CH, 2C), 129.2 (Cq), 131.8 (CH, 2C), 132.8 (Cq), 133.9 (CH, 2C), 134.1 (CH, 2C), 135.5 (CH, 2C), 136.8 (CH, 2C), 136.9 (CH, 2C), 141.4 (Cq), 144.9 (Cq), 164.5 (C=O, 2C); **HRMS (ESI MS)** *m/z*: theor: 490.0299 found: 490.0302 ((M-TfO)<sup>+</sup> detected).

**4-(1,3-Dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)phenyl(*p*-tolyl)iodonium hexafluorophosphate (**7**):**



A mixture of 4-(1,3-dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)phenyl(*p*-tolyl)iodonium trifluoromethanesulfonate (205 mg, 0.33 mmol,  $M = 625.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), and  $\text{NaPF}_6$  (331 mg, 0.197 mmol, 6 eq.,  $M = 167.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4.5 mL) was stirred for 24 h. Then, the solvent was removed under reduced pressure. Water was introduced and the resulting precipitate was filtered off and washed with water to afford a pure compound as a light yellow solid (130 mg, 0.20 mmol, 62% yield).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{Acetone-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 2.45 (s, 3H), 7.47 (d, 2H,  $J = 8.3 \text{ Hz}$ ), 7.73 (d, 2H,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ ), 7.85-7.94 (m, 2H), 8.33 (d, 2H,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ ), 8.47-8.55 (m, 6H);  $^{19}\text{F}$  ( $\text{Acetone-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : -72.36 (d, 6F,  $^1J_{\text{P-F}} = 706.9 \text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{Acetone-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 111.2 (Cq), 114.0 (Cq), 123.7 (Cq, 2C), 128.0 (CH, 2C), 129.2 (Cq), 131.8 (CH, 2C), 132.9 (Cq), 134.1 (CH, 2C), 134.3 (CH, 2C), 135.5 (CH, 2C), 136.8 (CH, 2C), 136.9 (CH, 2C), 141.7 (Cq), 145.3 (Cq), 164.5 (C=O, 2C). **HRMS (ESI MS)**  $m/z$ : theor: 490.0299, found 490.0299 (( $\text{M-PF}_6$ ) $^+$  detected).

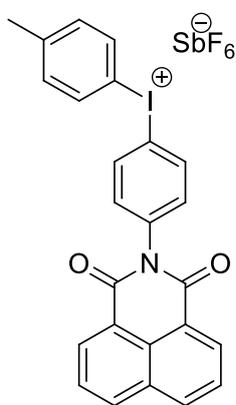
**4-(1,3-Dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)phenyl(*p*-tolyl)iodonium chloride (**8**):**



A mixture of *N*-(*p*-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (1.80 g, 4.51 mmol,  $M = 399.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), *m*-CPBA (77%) (1.12 g, 5.00 mmol, 1.12 eq.,  $M = 172.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), toluene (0.95 mL, 82.18 mg, 8.92 mmol, 1.98 eq.,  $d = 0.865$ ,  $M = 92.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), and trifluoromethanesulfonic acid (0.35 mL, 59.36 mg, 3.96 mmol, 2.4 eq.,  $d = 1.696$ ,  $M = 150.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was stirred in dichloromethane (30 mL) at room temperature for 2 h. Then dichloromethane was removed under vacuum and the crude product was washed in 70 mL of diethyl ether. The solid was filtered off, dissolved in formic acid. Brine is added until precipitation. The mixture is stirred at 80°C during 24 hours. The light-yellow solid is filtered, washed with 3 x 70 mL of demineralized water (1.24 g, 2.36 mmol, 52%).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 2.36 (s, 3H), 7.35 (d, 2H,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ ), 7.54 (d, 2H,  $^3J = 8.6$

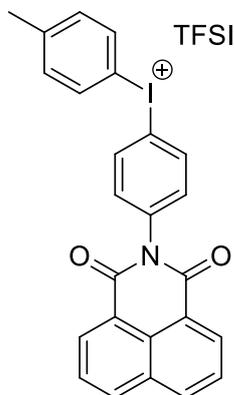
Hz), 7.91 (t, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 8.17 (d, 2H,  $^3J = 8.3$ ), 8.31 (d, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz), 8.45-8.57 (m, 4H):  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 115.3 (Cq), 118.4 (Cq), 122.4 (Cq, 2C), 127.3 (CH, 2C), 127.8 (Cq), 130.8 (CH, 2C), 131.5 (Cq), 132.2 (CH, 2C), 132.3 (CH, 2C), 134.7 (CH, 2C), 135.1 (CH, 2C), 135.4 (CH, 2C), 139.0 (Cq), 142.2 (Cq), 163.5 (C=O, 2C). **HRMS (ESI MS)  $m/z$** : theor: 490.0299, found 490.0299 ((M-Cl) $^+$  detected).

**(4-(1,3-Dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(p-tolyl)iodonium hexafluoroantimonate (V) (9):**



A mixture of (4-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(p-tolyl)iodonium chloride 195.5 mg, 0.37 mmol,  $M = 527.77 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and sodium hexafluoroantimonate (V) (590.0 mg, 2.28 mmol,  $M = 258.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was refluxed in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 mL) for 7 days. After cooling, the solvent was removed under vacuum. The crude product was washed with water and filtered to afford a pure product as a light yellow solid ( $m = 0.14 \text{ g}$ , 0.19 mmol, 51% yield).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Acetone- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 2.42 (s, 3H), 7.45 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 7.69 (d, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz), 7.91 (t, 2H,  $^3J = 7.7$  Hz), 8.29 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 8.45-8.51 (m, 4H), 8.55 (d, 2H,  $^3J = 7.2$  Hz);  $^{19}\text{F NMR}$  (Acetone- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : -110.47 – -136.42 (m, 6F);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 113.4 (Cq), 116.5 (Cq), 122.4 (Cq, 2C), 127.3 (CH, 2C), 127.8 (Cq), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 131.5 (Cq), 132.4 (CH, 2C), 132.6 (CH, 2C), 134.5 (CH), 134.7 (CH), 135.3 (CH, 2C), 135.6 (CH, 2C), 139.4 (Cq), 142.7 (Cq), 163.5 (C=O, 2C). **HRMS (ESI MS)  $m/z$** : theor: 490.0299, found 490.0298 ((M-SbF $_6^-$ ) $^+$  detected).

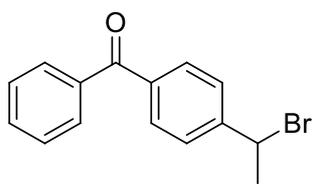
**(4-(1,3-Dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)phenyl)(*p*-tolyl)iodonium bis((trifluoromethyl) sulfonyl)amide (**10**):**



A mixture of (4-(1,3-dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)phenyl)(*p*-tolyl)iodonium chloride (0.50 g, 0.95 mmol,  $M = 527.77 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (1.70 g, 5.92 mmol, 6.23 eq.,  $M = 287.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was stirred in 6 mL of  $\text{CH}_3\text{CN}$  during 24 hours at  $40^\circ\text{C}$ . Then, the solvent was removed under vacuum. The crude product was washed with demineralized water to afford a pure product as light yellow solid ( $m = 0.60 \text{ g}$ ,  $n = 0.78 \text{ mmol}$ , 81% yield).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ): 2.37 (s, 3H), 7.37 (d, 2H,  $^3J = 8.2\text{Hz}$ ), 7.56 (d, 2H,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ ) 7.90 (t, 2H,  $3J = 7.8 \text{ Hz}$ ), 8.19 (d, 2H,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ ), 8.34 (d, 2H,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ ), 8.47-8.53 (m, 4H).  $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : -78.70 (s).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ): 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 113.2 (Cq), 116.4 (Cq), 120.1 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{C-F}} = 320 \text{ Hz}$ ) 122, 6 (Cq, 2C), 128.1 (CH, 2C), 128.4 (Cq), 131.9 (CH, 2C), 132,1 (Cq), 133.4 (CH, 2C), 133.4 (CH, 2C), 135.7 (CH, 2C), 136.0 (CH, 2C), 136.6 (CH, 2C), 140.0 (Cq), 144.0 (Cq), 164.5 (C=O, 2C). **HRMS (ESI MS)  $m/z$** : theor: 490.0299, found 490.0296 ((M-TFSI) $^+$  detected).

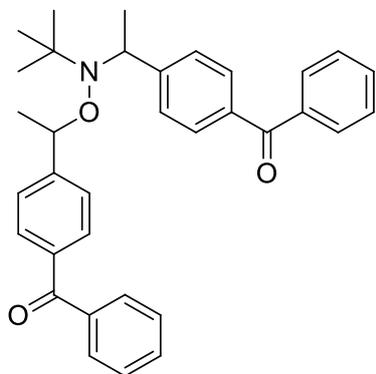
### 1.3 Synthesis of the alcoxyamine

**(4-(1-Bromoethyl)phenyl)(phenyl)methanone (**12**):**



A mixture of 4-ethylbenzophenone (2.00 mL, 2.10 g, 9.98 mmol,  $d = 1.05 \text{ M} = 210.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), *N*-bromosuccinimide (1.89 g, 10.62 mmol, 1.06 eq.,  $M = 177.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (0.34 g, 2.05 mmol, 0.21 eq.,  $M = 164.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in heptane (50 mL) was stirred at refluxed temperature under argon atmosphere during 48 hours. Then the mixture is filtered and the solvent filtrate was removed under reduced pressure to afford an oil. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (pentane/diethyl ether: 95/5) to provide a yellow oil (1.80 g, 6.22 mmol, 62% yield).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.07 (d, 3H,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ ), 5.23 (q, 1H,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ ), 7.45-7.62 (m, 5H) 7.76-7.81 (m, 4H).

**(4-(1-((1-(4-benzoylphenyl)ethoxy)(tert-butyl)amino)ethyl)phenyl)(phenyl) methanone (11):**



A mixture of (4-(1-bromoethyl)phenyl)(phenyl) methanone (1.50 g, 5.19 mmol,  $M = 289.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 2-methyl-2-nitrosopropane (300.0 mg, 3.44 mmol, 1.32 eq.,  $M = 87.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Cu (569.60 mg, 8.96 mmol, 1.72 eq.,  $M = 63.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and *N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (1.90 mL, 1.58g, 1.75 eq.,  $d = 0.83$ ,  $M = 173.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in THF (30 mL) was stirred at room temperature under argon atmosphere during 25 hours. Then, the solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silica gel (pentane/diethyl ether: 70/30) to provide a yellow oil (1.07 g, 2.11 mmol, 81% yield).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.02-1.37 (m, 12H), 1.50-1.64 (m, 4H), 4.30 (m, 1H), 4.67 (m, 1H), 7.29-7.80 (18H).

## 2. UV-visible absorption spectroscopy

Spectroscopic techniques are based on the interaction between matter and electromagnetic radiation. Radiation consists of a beam of photons whose energy  $E$  depends on their frequency and wavelength.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$h$ : Planck's constant ( $6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $\lambda$ : wavelength,  $\nu$ : wave frequency and  $c$ : speed of light ( $2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$ )

A spectroscopic measurement is possible only if the interaction between the matter and the photons leads to a change in energy, frequency or wavelength of the incident radiation. Once a sample absorbs a photon, its electrons undergo a transition from a lower-energy state to a higher energy state called excited state. The transition between the levels is possible if the photon energy is equal to the energy gap between the levels. In case of ultraviolet and visible radiations the possible transitions are between molecular

bonding, non-bonding and anti-bonding orbitals that possess energy gap between 125 and 650 KJ.mol<sup>-1</sup>.

The spectrometer records the wavelength at which absorption of a certain radiation occurs. As a result, a plot of absorbance (A) versus wavelength is obtained. Thanks to Beer-Lambert law (*i.e.*  $A = \epsilon lc$ ) it is possible to calculate the molar absorptivity  $\epsilon$  that can be useful to compare spectra of different compounds determining the relative strength of each molecule as chromophore.

The UV-Visible spectra were recorded in a UV-Visible spectrometer JASCO V730.

### **3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy**

Infrared spectroscopy (IR) is an analytic technique largely employed to characterize the structure of organic molecules. Indeed, most of these molecules are able to absorb light in the IR region of the electromagnetic spectrum. This absorption corresponds specifically to the natural vibration of the bonds between the atoms that constitute the molecule. IR techniques is particularly useful in the study of polymerization and photo polymerization reactions since generally they proceed through the modification of the molecule's structure such as rupture of double bonds or ring-opening that are easily recognisable in the IR spectrum.

Fourier Transform IR spectroscopy uses a Michelson interferometer to modulate the wavelength from a broadband IR source. The analysis of the obtained signal is processed by Fourier transform to obtain a single-beam IR spectrum. FTIR technique improves the signal-to-noise ratio and the resolution of the signal; moreover, the results can be collected in a faster way compared to traditional IR technique allowing the control of fast reactions.

Real-Time IR Spectroscopy (RT-FTIR) is a valuable technique to follow polymerization reaction. Indeed, the possibility to record several spectra in a short period of time ( $t < \text{second}$ ) allows monitoring the change in the FTIR spectrum due to the modification of atoms bonds. For instance, to follow a photo polymerization reaction by RT-FTIR, the sample is irradiated at the same time by UV-visible light, responsible of the polymerization, and IR light to collect several IR spectra. The reaction is followed-up by continuous monitoring the progressive disappearance of the peak relative to acrylate

functions of the monomers. RT-FTIR spectra are plotted as 3D surfaces that show the variation of the absorbance with two different parameters: the time and the wave number.

### 3.1 Instrument

The employed spectrometer is a Nexus 870 (Nicolet) that is able to record an average of 5 spectra/second. Different visible light sources were used for the irradiation of photocurable samples: LED centered at 365 nm (Hamamatsu;  $\sim 500 \text{ mW cm}^{-2}$ ), LED centered at 385 nm (Hamamatsu;  $\sim 500 \text{ mW cm}^{-2}$ ), LED centered at 395 nm (ThorLabs;  $\sim 40 \text{ mW cm}^{-2}$ ), violet LED centered at 405 nm (M405L2 – ThorLabs;  $\sim 110 \text{ mW cm}^{-2}$ ), blue LEDs centered at 455 nm (M455L3 – ThorLabs;  $\sim 80 \text{ mW cm}^{-2}$ ) and at 470 nm (M470L3 – ThorLabs;  $\sim 70 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), green LED at 530 nm (M530L3 – ThorLabs;  $\sim 16 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

### 3.2 Samples preparation

- Thin-film polymerization:

The resin was deposited between two polypropylene films. The distance between the two films was calculated by Beer-Lambert law measuring the absorbance of the monitored IR peak. The oxygen present in the starting mixture would be rapidly consumed by the photoinitiating system resulting in a short initial inhibition period. Its action would be negligible during the polymerization and it would not influence the polymerization kinetic.

- Open-air polymerization:

The resin was deposited directly in a  $\text{BaF}_2$  pellet; the thickness of the films was measured by absorbance. The comparison between the results obtained by open-air polymerization and the ones obtained by thin-film polymerization allowed the evaluation of the possible interference of the atmospheric oxygen over the polymerization mechanism.

### 3.3 Results interpretation

Acrylic and epoxide monomers show characteristic absorption bands in the IR region. In the presented study the considered absorption bands are the ones at 790, 1620, 1630 and 1650  $\text{cm}^{-1}$  for EPOX, DVE-3, BisGMA-TEGDMA, and TMPTA, respectively.

The evolution of the mentioned absorption bands was used to study the polymerization kinetic of the acrylic monomers by observing the conversion within the time. Indeed, the more the conversion increases, the more the acrylate characteristic absorption band decrease. The conversion can be calculated by the following equation:

$$Cf(t) = \frac{A^0 - A^t}{A^0} \times 100$$

$A^0$  and  $A^t$  represent the surface of the characteristic absorption band before ( $A^0$ ) and after the irradiation ( $A^t$ ) at t time.

## 4. 3D writting experiments

For 3D printing experiments, a laser diode of monochromatic visible light @405nm of intensity 100  $\text{mWcm}^{-2}$  (size of the spot around 50  $\mu\text{m}$ ) was used for the spatially controlled irradiation. The photosensitive resin (2 mm thickness) deposited onto a microscope slide was polymerized under air and the generated patterns analyzed by a numerical optical microscope (DSX-HRSU from OLYMPUS corporation) or by profilometry.

## 5. Computational procedure

Molecular orbital calculations were carried out with the Gaussian 03 package. The electronic absorption spectrum for Iodonium derivative **7** was calculated using time-dependent density functional theory at the UB3LYP/LANL2DZ level of theory on the relaxed geometries calculated at the UB3LYP/LANL2DZ level of theory; the molecular orbitals involved in these electronic transitions can be extracted.





**Résumé :** L'impression 3D est une technologie en plein développement à tel point que certains considèrent qu'il s'agit de la quatrième révolution industrielle puisqu'elle a conduit à une nouvelle façon de concevoir et de produire des objets. En effet, à partir d'un modèle informatique, il est désormais possible de préparer facilement des objets avec des formes complexes et des propriétés uniques. Cependant, cette technologie présente un temps de réalisation très long, et une fois fabriqués, les propriétés des objets obtenus sont difficiles à moduler. Ainsi, ce travail de thèse a un double objectif. Le premier est de synthétiser de nouveaux photoamorceurs pour les imprimantes 3D utilisant la photopolymérisation. Dans ce cas, nous avons choisi des molécules connues pour leurs efficacités en polymérisation radicalaire et polymérisation cationique : les sels d'iodonium. Ceux-ci ont été greffés avec des chromophores connus pour leurs excellentes capacités de photosensibilisation des sels d'iodonium : les naphthalimides. L'objectif est d'étudier les possibilités d'amorçage de tels sels d'iodonium en polymérisation cationique et radicalaire à 405 nm, longueur d'onde choisie pour amorcer la photopolymérisation des imprimantes 3D. Par ailleurs, nous avons étudié l'impact de la nature du contre-anion. De plus, nous nous sommes intéressés à l'applicabilité de la polymérisation à terminaison réversible à la synthèse de polymère en 3D. En effet, nous avons étudié la possibilité de synthétiser un premier polymère en 3D via la photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes et d'utiliser ce dernier comme macroamorceur de la polymérisation d'un second monomère. Dans ce manuscrit, nous présentons aussi bien la synthèse et les capacités de polymérisation des composés que leurs propriétés photochimiques étudiées par des expériences de spectroscopie d'absorption et résonance paramagnétique électronique.

---

**Mots-clés :** Photoamorceurs, sels d'iodonium, photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes, écriture laser, impression 3D.

---

**Abstract:** 3D printing is a technology in full development to such an extent that it is considered as the fourth industrial revolution since it has led to a new way of designing and producing objects. Indeed, from a computer model, it is now possible to easily prepare objects with complex shapes and unique properties. However, this technology has a very long production time and once manufactured, the properties of the objects obtained are difficult to tune. Thus, the work developed during this PhD thesis has a dual purpose. The first is to synthesize new photoinitiators for 3D printers using photopolymerization. In this case, we chose compounds known for their efficiencies in radical polymerization and cationic polymerization: the iodonium salts. These were grafted with chromophores known for their excellent photosensitization capabilities of iodonium salts: naphthalimides. The objective is to study the initiation possibilities of such iodonium salts in cationic and radical polymerization at 405 nm, wavelength chosen to initiate the photopolymerization of 3D printers. Moreover, we studied the impact of the nature of the counter anion. In addition, we investigated the applicability of reversible termination polymerization to 3D polymer synthesis. Indeed, we studied the possibility of synthesizing a first polymer in 3D via the nitroxide-mediated photopolymerization and to use the latter as macroinitiator of the polymerization of a second monomer. In this manuscript, we present both the synthesis and polymerization capabilities of compounds as their photochemical properties studied by absorption spectroscopy and electron spin resonance experiments.

---

**Keywords:** Photoinitiators, iodonium salts, nitroxide mediated photopolymerization, laser writing, 3D printing.

---