



Vers de nouveaux systèmes amorceurs pour la photopolymérisation radicalaire et/ou cationique dans des conditions plus respectueuses de l'environnement

Haifaa Mokbel

► To cite this version:

Haifaa Mokbel. Vers de nouveaux systèmes amorceurs pour la photopolymérisation radicalaire et/ou cationique dans des conditions plus respectueuses de l'environnement. Polymères. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2015. Français. <NNT : 2015MULH8954>. <tel-01334572>

HAL Id: tel-01334572

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01334572>

Submitted on 21 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'Université de Haute Alsace

Ecole doctorale Physique et Chimie-Physique (ED 182)

Et

L'Université Libanaise

Ecole Doctorale des Sciences et Technologies

Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Haifaa MOKBEL

17 Décembre 2015

**Vers de nouveaux systèmes amorceurs pour la photopolymérisation
radicalaire et/ou cationique dans des conditions plus respectueuses de
l'environnement**

Membres du Jury

Dr. Frédéric Dumur, Université d'Aix-Marseille

Rapporteur

Dr. Erwan Nicol, Université du Maine

Rapporteur

Pr. Fabrice Goubard, Université de Cergy-Pontoise

Examineur

Pr. Joumana Toufaily, Université Libanaise, Liban

Membre

Pr. Tayssir Hamieh, Université Libanaise, Liban

Directeur de thèse

Pr. Jacques Lalevée, Université de Haute-Alsace

Directeur de thèse

À tous ceux qui me sont chers

*À mes très chers parents qui ont toujours été présents, cet effort est le
fruit de vos souhaits aujourd'hui exaucés*

À ma chère sœur : Yasmin

À mes chers frères : Ali, Mohamad, Hassan et Houssein

À mes chères nièces : Farah, Aya et Maryam

À tous mes proches amis

En reconnaissance de leurs aides, gentillesse,

et leurs agréables compagnies

Rien n'aurait été possible sans vous

Le succès n'est pas la clé du bonheur. Le bonheur est la clé du succès. Si vous aimez ce que vous faites vous réussirez.

Albert Schweitzer

REMERCIEMENTS

Arrivée au terme de cette thèse, j'éprouve un sentiment doux et agréable. Si le soulagement d'être parvenue à réaliser ce travail contribue certes à cette sensation, celle-ci provient essentiellement de mon plaisir d'adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont entourée efficacement et/ou chaleureusement tout au long de cette aventure.

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Sciences de Matériaux de Mulhouse (IS2M) à l'Université de Haute Alsace (UHA) dans l'équipe Chimie Radicalaire des Matériaux (CRM). Cette thèse est réalisée en cotutelle avec l'Université Libanaise (UL) – Liban, au sein du laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthode Analytique (MCEMA).

Ma reconnaissance s'adresse à la France qui m'a accueillie et m'a permis d'enrichir et d'approfondir mes connaissances scientifiques dans le domaine de la recherche.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide d'une association Libanaise "Association de spécialisation et d'orientation scientifique", qui a financé mes trois années de thèse. Un grand merci pour leur confiance et leur soutien.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus sincères à mes encadrants de thèse : Professeur **Jacques LALÉVÉE** pour m'avoir donnée l'opportunité de me lancer dans cette grande aventure ! Je te suis reconnaissante pour la confiance que tu m'as accordée dans mes débuts au laboratoire. Merci pour le temps que tu m'as consacré et pour toutes nos discussions scientifiques ou non. Mes remerciements vont aussi à mon Oncle Professeur **Tayssir HAMIEH** qui m'a guidée et soutenue tout au long de ce travail. J'adresse aussi mes remerciements les plus chaleureux au Professeur **Joumana TOUFAILY-HAMIEH** pour sa disponibilité et ses précieux conseils. Je vous remercie tous les trois de m'avoir encouragée à présenter mes travaux de recherche lors de plusieurs conférences.*

*Un grand merci au Dr. **Fabrice MORLET-SAVARY** pour son aide indispensable, ses conseils avisés et son amicale disponibilité.*

*Mes remerciements vont aussi à Dr. **Cathie VIX**, directrice de l'IS2M, pour m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire IS2M.*

*J'adresse mes vifs remerciements aux Dr. **Erwan NICOL** et Dr. **Frédéric DUMUR** pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. J'adresse aussi mes remerciements au Professeur **Fabrice GOUBARD** pour avoir accepté d'être examinateur de cette présente thèse.*

*Ce travail est le résultat d'étroites collaborations avec différentes équipes (Dr. **Didier GIGMES** – Marseille, Dr. **Frédéric DUMUR** - Marseille, Dr. **Lei ZHANG** – Massachusetts, Dr. **Cyril PORJEL** – Rennes, Dr. **Christophe DETREMBLEUR** – Liège, Dr. **Corine SIMONNET-JEGAT** – Versailles, Dr. **Joanna ORTYL** – Pologne). J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à ces personnes pour leur aide concernant la synthèse des molécules.*

*Tout au long de ce travail, j'ai également bénéficié de l'assistance technique et du soutien de plusieurs membres de l'IS2M. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur précieuse aide. Je pense plus particulièrement à tous les doctorants, les post-doctorants et les membres du laboratoire avec qui j'ai partagé de très bons moments : **Sofia, Sihem, Assi, Tuba, Georges, Mohamad-Ali, Qi-Zhi, Stéphane, Pu, Jing, Marie-Paule, Sylvie, Céline, Nathalie, Benjamin, Baptiste**... Un merci tout particulier à **Emel** et **Mariam** pour les bons moments qu'on a passé ensemble, mais aussi pour leurs encouragements répétés au cours de la rédaction de ce manuscrit. Merci aux étudiants que j'ai eu l'occasion d'encadrer et qui ont participé à ce travail : **Ali M, Zaher, et Romain**.*

*Je remercie également tous les libanais à Mulhouse avec qui j'ai partagé de très bons moments : **Ibrahim, Bandar, Pierre, Marcel, Marwan, Fadel, Rached, Rachad, Ali K**... Et puis **Ali S** et **Ihab**, on a commencé la thèse en même temps, et là on est à la dernière ligne droite. Je vous souhaite une bonne continuation. Je n'oublie pas **Joelle, Ola, Batoul**, et **Zeinab** mes copines strasbourgeoises. Un remerciement très spécial à ma belle copine **Mira** pour son encouragement et son support dès nos premières années d'étude à l'université... Belle Mira, Mira belle !!!*

Je tiens aussi à remercier toutes les autres personnes qui m'ont aidée de près ou de loin à réaliser cette thèse. Je pense évidemment à mes parents, je vous suis infiniment reconnaissante pour votre soutien inconditionnel, votre patience et vos encouragements. Je ne serais pas là où j'en suis sans vous. Je fais un clin d'œil spécial à ma sœur et mes frères qui m'ont encouragée et soutenue durant ces trois années.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Partie I : Rappel bibliographique.....	12
Chapitre I : La photopolymérisation radicalaire.....	15
1. Introduction.....	15
2. Les résines photopolymérisables.....	15
3. Mécanismes réactionnels	17
3.1. Réaction de photoamorçage.....	17
3.2. Réaction de propagation.....	18
3.3. Réaction de terminaison.....	18
4. Systèmes photoamorceurs conventionnels sensibles dans l'UV.....	18
4.1. Photoamorceurs de Type I.....	19
4.2. Photoamorceurs de Type II.....	20
a. Mécanisme par arrachement d'hydrogène.....	21
b. Mécanisme par transfert d'électron et de proton.....	21
5. L'inhibition par l'oxygène	22
6. Les systèmes photoamorceurs susceptibles de fonctionner dans le visible.....	23
6.1. Dérivés de photoamorceurs UV classiques	25
6.2. Application des colorants commerciaux	27
6.1. Nouveaux colorants développés ; dérivés de colorants classiques.....	27

7. Choix et rôle du photosensibilisateur.....	31
8. La cinétique des réactions de photopolymérisation radicalaire.....	31
a. L'amorçage.....	32
b. La propagation.....	33
c. La terminaison.....	33
Chapitre II : La photopolymérisation cationique.....	39
1. Introduction.....	39
2. Les photoamorceurs cationiques.....	42
2.1. Les sels d'onium.....	42
2.2. Les complexes organométalliques.....	42
3. Les résines photopolymérisables.....	42
4. Mécanismes de la photopolymérisation cationique	43
4.1. Amorçage et propagation.....	43
4.2. Terminaison.....	44
Chapitre III : Les systèmes hybrides : accès aux réseaux interpénétrés de Polymères (RIP)	48
1. Introduction.....	48
2. Définition.....	49
3. Méthodes de synthèse	49
4. Caractérisations des RIP.....	51

5. Travaux sur les RIP	52
6. Applications	53
Partie II : Nouveaux photoamorceurs à base de colorants pour la photopolymérisation radicalaire et/ou cationique	58
Chapitre I : De nouveaux colorants push-pull à base de malonate et malonitrile comme photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire et cationique.....	61
1. Introduction.....	61
2. Les colorants de type malonate et de type malonitrile étudiés	62
3. La réactivité des colorants push-pull.....	62
4. Colorants à base de malonate et malonitrile comme nouvelles structures pour amorcer une polymérisation.....	64
5. Application du système 3/Iod/NVK pour la réduction du sel d'argent.....	66
6. Conclusion.....	66
Chapitre II : De nouveaux colorants push-pull dérivés de cétone de Michler pour la polymérisation radicalaire et cationique sous lumière visible.....	77
1. Introduction.....	77
2. Molécules étudiées.....	78
3. Efficacité en polymérisation cationique du système colorant/Iod/NVK.....	79

4. Efficacité en polymérisation radicalaire du système colorant/MDEA/R-Cl	79
5. Mécanismes réactionnels	80
6. Conclusion.....	81

Chapitre III : Nouveaux amorceurs basés sur une structure polyène pour la polymérisation de vinyléthers 91

1. Introduction.....	91
2. Les composés étudiés	92
3. Les nouveaux colorants dans les systèmes photopolymérisables	93
4. Mécanismes réactionnels	95
5. Conclusion.....	96

Chapitre IV : De nouveaux colorants basés sur des structures polyaromatiques pour la polymérisation radicalaire sous irradiation visible..... 107

1. Introduction.....	107
2. Les composés étudiés	108
3. Activité en photopolymérisation des systèmes amorceurs	108
4. Mécanismes réactionnels	110
5. Conclusion.....	112

Partie III : Photoamorceurs à base de xanthène pour une sensibilité dans le proche visible 116

1. Introduction.....	116
2. Composés utilisés ; photoamorceurs, additifs et monomères.....	118
3. Propriétés d'absorption et orbitales moléculaires impliquées	119
4. Comportements photochimiques et mécanismes réactionnels.....	121
5. Efficacité des systèmes proposés pour des procédés de photopolymérisation.....	124
5.1. Photopolymérisation cationique de l'EPOX.....	124
5.2. Photopolymérisation radicalaire du TMPTA.....	127
6. Conclusion.....	128
Partie IV : Développement de nouveaux photoamorceurs à base de structures inorganiques	134
Chapitre I : Nouveaux sels d'oniums à base de polyoxométallates comme nouveaux photoamorceurs mono-composant pour la polymérisation radicalaire et cationique	135
1. Introduction.....	135
2. Les polyoxométallates : des structures inorganiques	135
3. Objectif du travail.....	136
4. Les limitations et les enjeux	137
5. Les composés chimiques étudiés	137
6. Propriétés photochimiques des nouveaux sels d'onium.....	138
6.1. Spectres d'absorption UV-visible	138

Sommaire

6.2. Photolyse des nouveaux sels d'onium.....	140
7. Efficacité en photopolymérisation des POM/sels d'onium.....	141
7.1. La photopolymérisation radicalaire de la résine acrylique (TMPTA).....	141
7.2. La photopolymérisation cationique de la résine époxy (EPOX)	142
7.3. La photopolymérisation cationique de la résine éther vinylique (DVE-3).....	144
7.4. La photopolymérisation hybride radicalaire/cationique du mélange TMPTA/EPOX	145
8. Mécanismes réactionnels	146
9. Photosensibilisation des POM.....	149
10. Application photocatalytique ; dégradation de colorants azoïques.....	150
11. Conclusion.....	154
Chapitre II : Les pérovskites	158
1. Introduction.....	158
2. La photopolymérisation radicalaire du TMPTA	161
3. La photopolymérisation cationique de l'EPOX	163
4. Conclusion.....	164
Partie V : Nouveaux systèmes cationiques sous irradiation visible douce.....	170
Chapitre I : Des photoamorceurs cationiques spécifiques pour des LED visibles: des nouveaux sels d'iodonium et ferrocénium	170
1. Introduction.....	170
2. Un aperçu des photoamorceurs cationiques.....	171

3. Développement de nouveaux photoamorceurs cationiques spécifiques.....	172
4. Les composés chimiques étudiés	173
5. Propriétés d'absorption et orbitales moléculaires impliquées	174
6. Photolyse des nouveaux sels	176
7. Radicaux observés par la technique de RPE Spin Trapping.....	177
8. Considérations énergétiques.....	178
9. Comportements photochimiques caractérisés par LFP	180
10. Réactivité des sels proposés vis-à-vis des monomères cationiques	181
10.1. Photopolymérisation du monomère EPOX.....	181
a. Effet de la concentration en photoamorceurs.....	183
b. La "dark" polymérisation	184
10.2. Photopolymérisation du monomère DVE-3.....	185
10.3. Synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (RIP).....	186
11. Conclusion.....	187
Chapitre II : Polymérisation cationique sous air d'un monomère époxy	
renouvelable: vers la "chimie verte"	192
1. Introduction.....	192
2. Composés étudiés.....	193
3. Propriétés photochimiques et photophysiques.....	194
4. Efficacité du système curcumin/Iod pour la réaction de polymérisation cationique.....	197

5. Mécanismes réactionnels	198
6. Conclusion.....	190
Conclusion générale et perspectives.....	201
Partie expérimentale	203
1. Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier	203
1.1. Généralités.....	203
1.2. Principe et dispositif expérimental	203
1.3. Préparation des formulations.....	205
a. Polymérisation en laminé.....	205
b. Polymérisation sous air.....	206
c. Grandeurs caractéristiques	206
2. Photolyse laser éclair.....	208
3. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	209
3.1. Principe.....	209
3.2. Dispositif expérimental.....	210
3.3. Capture et détection de radicaux : le mode «Spin-Trapping».....	212
a. Principe.....	212
b. Les capteurs de radicaux : les «Spin-Traps».....	213
c. Protocole expérimental.....	213
d. Simulation des spectres et interprétation	214
4. Fluorimétrie stationnaire	215

Sommaire

5. <i>Mesure des potentiels redox</i>	215
6. <i>Spectre d'absorption UV-Visible</i>	215
7. <i>Modélisation moléculaire</i>	215

Bonne lecture

Liste des Abréviations

- ε : coefficient d'extinction molaire
 K_{sv} : constante globale de désactivation du traitement Stern-Volmer
 k_q : constante de quenching
 hfc : constante de couplage hyperfin
 τ_0 : durée de vie
 I_0 : intensité de fluorescence observée en absence du quencheur
 I : intensité de fluorescence observée eu présence du quencheur
 λ_{max} : longueur d'onde absorption maximale
 ϕ_f : rendement quantique de fluorescence
 ΔG_{et} : variation d'enthalpie libre
 E_{ox} : potentiel d'oxydation du donneur d'électron
 E_{red} : potentiel de réduction de l'accepteur d'électron
 E_S : énergie de l'état excité singulet
 C : énergie d'interaction électrostatique de la paire d'ions initialement formés
 R_p : vitesse de polymérisation
 Cf : conversion finale
 A : accepteurs d'électrons
 AO : acridine orange
 AQ : anthraquinone
 BP : benzophénone
 CQ : camphorquinone
 COV : composés Organiques volatils
 CP : photopolymérisation cationique
 DSC : calorimétrie différentielle à balayage ou Differential Scanning Calorimetry
 D : donneurs d'électrons
DVE-3: triéthylène-glycol- divinyl-éther
DSX-IF : dispiroanthène-indéno [1,2-b] fluorène
DSX-LPP : dispiroanthène-ladderpentaphénylène
DC1200: [(1,2,3,4,4a,8a- η)-naphthalène][(1,2,3,4,5- η)-2,4-cyclopentadièn-1-yl]-Cu(I+)
hexafluorophosphate(1-)
EPOX : (3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate
ESO : huile de soja époxydée
FRP : photopolymérisation radicalaire
FRPCP : photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux
HEA : hydroxyéthylacrylate
HDDA : hexanedioldiacrylate
HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée
ITX : isopropylthioxanthone
LED : diodes électroluminescentes
LFP : photolyse laser éclair
LaCrO₃ : chromite de lanthane

Liste des abréviations

LaSrMnO₃ : strontium manganese de lanthane
LaTiO₃ : titanate de lanthane
LUMO : orbitale moléculaire la plus basse vacante
M : monomère
MDEA: N-méthyl-diéthanolamine
MAPbI₃ : triiodide méthylammonium de plomb
NVK : N-vinylcarbazole
O₂ : oxygène
OLED : diodes organiques électroluminescentes
PA : photoamorceur
PS : photosensibilisateur
PETIA : pentaérythritoltriacylate
PETA : pentaérythritoltétraacylate
Ph₂I⁺ : diphenyliodonium hexafluorophosphate
PIL : polymère ionique liquide
POM : polyoxométallates
P3C-P: (7-éthoxy-4-méthylcoumarine-6-yl)]phényliodonium hexafluorophosphate
P3C-Sb: (7-éthoxy-4-méthylcoumarine-6-yl)]phényliodonium hexafluoroantimonate
PBN : phényl-N-tertbutylnitron
RIP : réseaux interpénétrés de polymères / **IPN** : Interpenetrated Polymer Network
RT-FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
RPE-ST : résonance paramagnétique électronique spin trapping
R[•] : radicaux libres
RM[•] : radical alkyle
RO₂[•] : radicaux peroxy
R-Cl : 2,4,6-tris(trichlorométhyl)-1,6,5-triazine
SI : sel d'iodonium
TMPTA : triméthylolpropane triacylate
TPGDA : tripropylèneglycoldiacrylate
TEGDA : triéthylèneglycoldiacrylate
TAP : 2,2,2 trichlorotertiobutylacétophénone
TX : thioxanthone
TIC : transfert de charge intramoléculaire
TIPS : tri-isopropylsilyléthynyl
TH : thianthrénum

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les développements technologiques de ces dernières décennies ont été essentiellement influencés par les tendances à créer des matériaux indispensables à notre vie quotidienne, écologiques et respectueux de l'environnement. Ces tendances comprennent, en particulier, la synthèse de nouveaux matériaux polymères et l'emploi de la lumière dans les procédés industriels. Cependant, le terme "photopolymérisation" ou "UV-Curing" désigne principalement la transformation d'une formulation liquide réactive sous forme de film en un polymère solide sous l'action d'une irradiation lumineuse UV [1-4]. Ce procédé est généralement connu comme étant quasi instantané et menant à des polymères réticulés. Désormais, en particulier grâce à l'essor technologique des sources lumineuses, les procédés par voie photochimique ont acquis une grande importance, qui ne cesse d'ailleurs d'augmenter aujourd'hui encore.

Les réactions de polymérisation sont généralement amorcées par voie thermique; cependant ces procédés, parfois lents, sont relativement coûteux en énergie (température de synthèse élevée) et nécessitent généralement des solvants. À l'opposé, les réactions de polymérisation photoinduite présentent de nombreux avantages (**Schéma 1**): réalisées à température ambiante, faibles consommatrices d'énergie et sans solvant, elles sont de ce fait respectueuses de l'environnement et constituent donc d'excellentes alternatives aux procédés thermiques traditionnels. En effet, les matériaux polymères fabriqués par ce procédé ont des caractéristiques techniques qui se comparent souvent très favorablement avec celles des produits obtenus par voie thermique (bonne résistance aux solvants et à l'abrasion, qualité de surface excellente, degré de conversion élevé, absence d'odeur...).

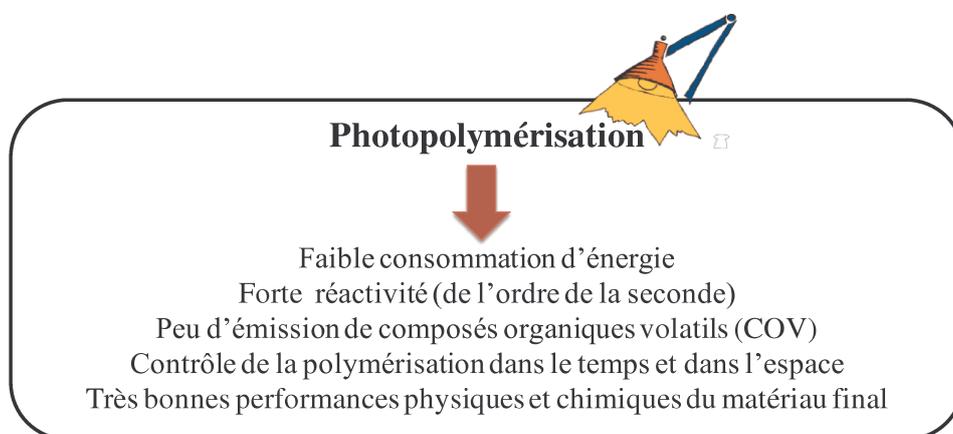


Schéma 1 : Principaux avantages de la photopolymérisation.

Ces avantages ont conduit à un développement croissant de cette technologie dans divers domaines [5-14]. Il est en effet difficile de trouver un domaine qui n'utilise pas les photopolymères. Ces derniers se retrouvent partout dans notre vie de tous les jours (**Schéma 2**). C'est pourquoi l'amélioration et le développement des procédés de photopolymérisation est de plus en plus important.

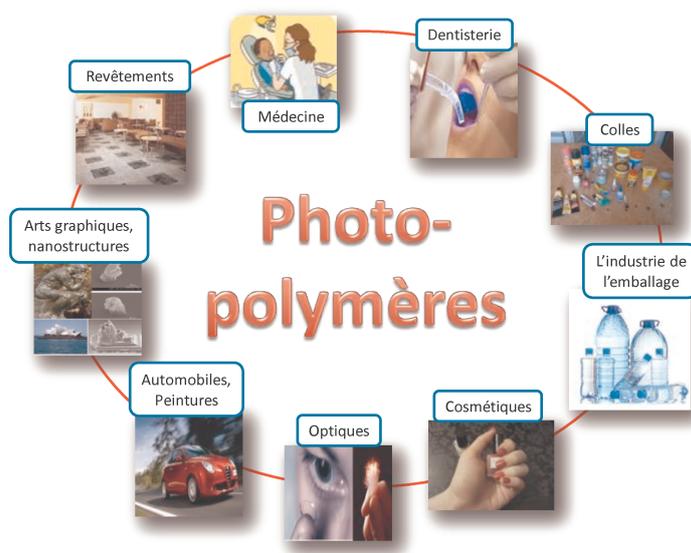


Schéma 2 : Domaines et applications de la photopolymérisation.

Les réactions de photopolymérisation radicalaire ou cationique sont très représentées. Elles reposent sur l'utilisation d'un composé photosensible sous irradiation UV, générant alors des espèces radicalaires ou cationiques capables d'amorcer la polymérisation et de réagir avec le monomère (**Schéma 3**).

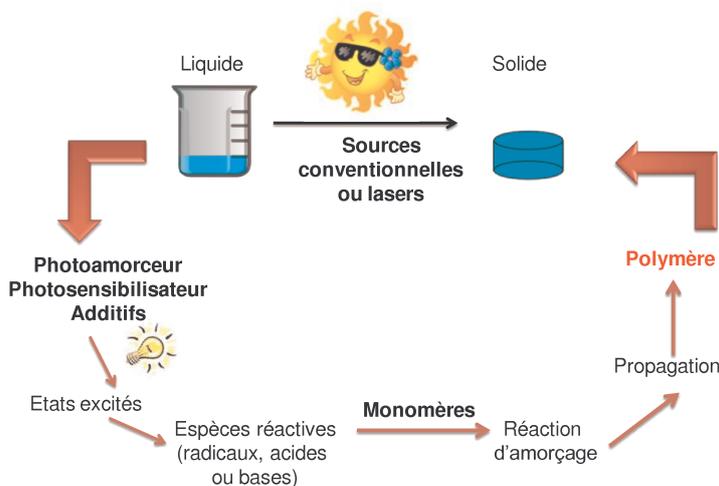


Schéma 3 : Principe d'une réaction de photopolymérisation.

Généralement, le monomère ne peut pas jouer le rôle d'amorceur. Pour amorcer la réaction de polymérisation, il est donc nécessaire d'introduire un photoamorceur (**PA**) susceptible d'absorber la lumière et de conduire à la formation d'espèces actives (radicaux, cations..) selon des mécanismes généraux bien établis. L'amorceur est alors **l'élément-clé** de la polymérisation : outre le fait qu'il permet à la réaction de démarrer, il conditionne largement la vitesse de ce processus et souvent les propriétés finales. Il n'est pas surprenant qu'il soit à l'origine d'innombrables études. Il faut parfois ajouter un photosensibilisateur (**PS**) qui, après absorption lumineuse, transfère son énergie au photoamorceur permettant alors de décaler l'absorption du système amorceur global.

Par conséquent, la recherche d'une efficacité maximale pour la réaction de photopolymérisation revêt un certain nombre d'aspects:

- i. un rendement quantique de production des espèces actives le plus élevé possible,
- ii. mise au point de matrices à polymériser hautement réactives,
- iii. connaissance du rôle des additifs présents dans la formulation et dans le milieu environnant,
- iv. adaptation du spectre d'absorption du système amorceur au spectre d'émission de la source.

Le principal objectif de ce travail de thèse consiste à développer des nouvelles molécules efficaces comme photoamorceurs (**PA**) ou photosensibilisateurs (**PS**) pour la photopolymérisation radicalaire (**FRP**) d'une part et la photopolymérisation cationique (**CP**) ou la photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (**FRPCP**) d'autre part. **Nous nous sommes intéressés à des systèmes amorceurs hautes performances absorbant fortement dans le domaine du visible.** Ce domaine présente des avantages caractéristiques : faible nocivité du rayonnement visible, conditions de synthèse douces et plus respectueuses de l'environnement, et faible consommation énergétique. Durant ce travail, des molécules générant des espèces réactives (radicaux ou cations) seront examinées. L'étude de ces espèces est essentielle d'un point de vue académique pour mieux comprendre leur réactivité, mais aussi d'un point de vue pratique pour améliorer l'efficacité globale des systèmes photopolymérisables. Les radicaux amorceurs sont générés principalement à partir de composés organiques par une réaction de transfert d'électrons entre un photoamorceur et un additif (sel d'iodonium, représenté par **SI** ou bien Ph_2I^+).

Bien que de nombreux exemples récents concernant des systèmes photoamorceurs ont déjà été proposés par notre équipe de recherche [15-20], le travail présenté dans cette thèse sera une continuité et un chaînon de tous les travaux déjà effectués et publiés par notre groupe de recherche. **Cependant, la recherche de nouveaux systèmes photoamorceurs capables d'amorcer la polymérisation radicalaire de monomère acrylique et la polymérisation cationique de monomère époxy et vinyle éther est au cœur de notre étude.** Nous nous sommes également intéressés à combiner de manière simultanée en une seule étape les polymérisations radicalaire et cationique au sein d'un même matériau hybride. L'approche retenue fait appel à des réseaux interpénétrés de polymères (**RIP**) dans lesquels les propriétés spécifiques de chaque polymère sont présentes.

Par ailleurs, l'utilisation de différents dispositifs d'irradiation comme sources d'irradiation est une clef de voûte pour les réactions de polymérisation. Il existe aujourd'hui de nombreuses lampes comme sources d'irradiation sur le marché. Elles sont différentes selon la technologie employée, leurs domaines d'application plus ou moins spécialisées, leur conception et leur coût. Pendant de nombreuses années, les lampes halogènes conventionnelles ou les lampes à vapeur de mercure étaient les seules à être employées pour la photopolymérisation. Cependant à la fin de l'année 1990 sont apparus de nouvelles lampes appelées lampes UV à hautes intensités dont le principe repose sur les effets plasma ou laser. Mais très vite ces lampes ont montré leurs limites : durée de vie limitée, changements de coloration de résines, perte d'énergie, nocivité, coût élevé, poids et impossibilité de photopolymériser certaines résines. Dans les années 2000, des lampes à diodes électroluminescentes (LED) ont fait leur apparition. L'utilisation de LED présente des avantages caractéristiques par rapport aux lampes conventionnelles : faible génération de chaleur, faible consommation énergétique, faible coût, longue durée de vie (dix fois supérieure à celle d'une lampe halogène), portabilité, utilisation facile, et forme compacte. De plus, elles se retrouvent souvent dans la vie quotidienne pour l'éclairage, les téléphones mobiles, les écrans de télévision ou encore l'automobile. Elles ont déjà montré un potentiel élevé pour l'impression par jet d'encre, le durcissement d'adhésifs, le durcissement de feuilles minces de plastique sensibles à la chaleur, et la dentisterie. La performance de LED par rapport aux sources de lumières conventionnelles dans des expériences UV-curing a été parfois évaluée (surtout pour la polymérisation radicalaire [21]), mais elle reste le sujet de nombreuses études afin d'améliorer la performance sous irradiation LED.

Cependant, pour pallier les problèmes résultant de l'utilisation de lampes UV à haute intensité, le développement d'une technologie verte constitue donc un défi majeur. Par conséquent, le développement des réactions de photopolymérisation à l'égard d'une technologie verte peut se faire dans cinq directions :

- i. la recherche de nouveaux photoamorceurs qui pourraient être capables d'absorber la lumière visible,
- ii. l'utilisation de LED à haute intensité récemment développées ou de diodes lasers fonctionnant à des longueurs d'onde proche visible en évitant l'utilisation des lampes à base de mercure,
- iii. le développement de systèmes photoamorceurs pour des conditions douces d'irradiation et l'utilisation de sources d'irradiation dans le visible à faibles intensités (par exemple, la lampe halogène, les ampoules fluorescentes et les LED),
- iv. l'utilisation de la lumière solaire,
- v. la recherche de produits naturels ou des monomères renouvelables qui présentent des caractéristiques attrayantes (le faible coût, la polyvalence et la biodégradabilité).

En effet, le développement de nouveaux systèmes amorceurs efficaces, absorbant fortement dans le visible et permettant l'utilisation de lampes non nocives à faible consommation énergétique, et à faible intensité lumineuse est un grand challenge dans ces travaux de thèse. Un vrai progrès, cependant, a été réalisé dans des travaux récents et différents photoamorceurs qui répondent en partie à ce défi ont été proposés au cours des cinq dernières années (voir par exemple [17, 22-31]). Des applications pratiques peuvent déjà être visées, mais la proposition de systèmes encore plus efficaces constitue un grand défi.

Nous consacrerons une partie de notre travail pour le développement de systèmes photoamorceurs polyvalents de haute efficacité (PA/Ph₂I⁺/additif). Dans un premier temps, notre recherche sera orientée vers l'utilisation de différentes structures de colorants comme photoamorceurs. Ces derniers possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables et spécifiques comme une absorption intense dans le visible. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons également à développer des structures originales de photoamorceurs à base de xanthène. Ces structures sont efficaces pour une polymérisation sous irradiation dans le proche visible. Notre objectif consiste également à développer des systèmes dont la sensibilité spectrale s'étend vers les grandes longueurs d'onde. De nouveaux sels d'iodonium (à base de coumarine, ou à base de composés minéraux tels que les polyoxométallates) pour la

polymérisation cationique seront ainsi proposés. Ces composés sont caractérisés par une stabilité thermique importante. La comparaison de ces derniers avec celles de systèmes de référence déjà connus dans la littérature montre une forte efficacité et une forte réactivité dans les réactions de polymérisation. De plus, une partie est consacrée à une utilisation de la chimie verte, en utilisant un photoamorceur naturel tel que le curcumin pour la polymérisation d'un monomère cationique renouvelable. L'importance particulière du curcumin est sa capacité photosensibilisatrice de sels d'iodonium en raison de sa forte absorption dans le visible. Le développement de systèmes qui répondent à la demande "chimie verte" avec une faible consommation d'énergie est un sujet important de préoccupation.

Le développement de nouveaux systèmes nécessite une bonne compréhension des processus photochimiques impliqués (mécanismes réactionnels) : c'est par cette seule voie que l'on peut espérer modifier les systèmes actuels afin d'en exalter les propriétés intéressantes. Au cours de cette étude, l'accent a été encore mis sur l'étude des propriétés physicochimiques gouvernant les photoamorceurs utilisés dans le procédé de polymérisation. La connaissance des paramètres physicochimiques est alors un point de passage obligé pour le développement de nouvelles structures plus innovantes. Afin d'étudier les photoamorceurs, la cinétique de la réaction de photopolymérisation a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**RT-FTIR**). Les radicaux générés ont été détectés par résonance paramagnétique électronique (**RPE**). La photolyse laser éclair (**LFP**) a été utilisée comme technique complémentaire pour étudier l'efficacité et la réactivité de radicaux générés. Les différentes techniques expérimentales sont présentées dans l'annexe de ce manuscrit.

Le manuscrit s'articule autour de cinq grandes parties dont le contenu est résumé ci-dessous :

- La première partie qui contient un rappel bibliographique sur les procédés de photopolymérisation. Elle se divise en trois chapitres consacrés à:
 - **la photopolymérisation radicalaire,**
 - **la photopolymérisation cationique,**
 - **les systèmes hybrides.**

- La deuxième partie est constituée de quatre chapitres qui traitent de l'utilisation de colorants comme photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire et cationique dans le visible:

- **les colorants à base de malonate et malonitrile,**
 - **les colorants à base de cétone de Michler,**
 - **les colorants à base de structure polyène,**
 - **les colorants à base de systèmes polyaromatiques.**
- La troisième partie est associée à l'étude de nouveaux amorceurs à base de xanthène pour une utilisation spécifique dans le proche visible.
- La quatrième partie est consacrée à l'étude de photoamorceurs à base de structures minérales pour les réactions de polymérisation:
- **de nouveaux sels d'oniums à base de polyoxométallates comme des nouveaux photoamorceurs à un seul composant,**
 - **les pérovskites comme photoamorceurs pour les polymérisations radicalaire et cationique.**
- La cinquième partie est constituée de deux chapitres. Elle présente des nouveaux systèmes cationiques sous irradiation visible:
- **de nouveaux sels d'iodonium et de ferrocénium comme photoamorceurs cationiques spécifiques en utilisant des LED,**
 - **la polymérisation cationique de monomères époxy renouvelables : vers la chimie verte.**

RÉFÉRENCES

- 1) S.P. Pappas, in UV curing : Science and Technology, Technology Marketing Corp, **1985**, 2.
- 2) J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Elsevier Applied Science, **1993**, 1.
- 3) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**.
- 4) J.P. Fouassier, Photochemistry and UV Curing, Research Signpost, Trivandrum, India, **2006**.
- 5) S.E. Morgan, K.O. Havelka, R.Y. Lochhead, Cosmetic Nanotechnology: Polymers and Colloids in Cosmetics, American Chemical Society, **2007**.
- 6) A. Fabbri, F. Bacchelli, Workshop on «Sustainable Plastics from renewable resources and from agro-food» waste Cairo, Egypt, March 29-30, **2008**.
- 7) A. Havranek, M. Kveton, Macromol. Symp. **2008**, 268, 43.
- 8) H. Christophe, « Elaboration d'un matériau barrière à base de poly(chlorure de vinyle) en vue d'améliorer la résistance aux salissures de revêtements de sol réalisés par enduction », Université de Lyon 1, thèse doctorat, **1997**.
- 9) Market Developments: Polymer Composites in Bridge Construction. ISBN: 978-1-60030-665-5.
- 10) J. Ellis, A.D. Wilson, J. Mater. Sci. Lett. **1990**, 9, 1058.
- 11) R.A. Norwood, « Electro-optic polymer modulators for telecommunications applications», Optical Fiber communication/National Fiber Optic Engineers Conference, **2008**.
- 12) A. Larena, F. Millan, M. Verdu, G. Pinto, Appl. Surf. Sci. **2001**, 174, 217.
- 13) A. Perwuelz, C. Campagne, T.M. Am, J. Chem. Phys. **1999**, 96, 904.
- 14) U.A. Ebead, K.W. Neale, Can. J. Civ. Eng. **2007**, 34, 367.
- 15) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Macromolecules, **2013**, 46, 6744.
- 16) M.A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.P. Fouassier, ACS Macro Lett. **2012**, 1, 198.
- 17) M.A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, Macromolecules, **2012**, 45, 4454.

- 18) M.A. Tehfe, F. Dumur, E. Contal, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym Chem.* **2013**, 4, 1625.
- 19) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, L. Vidal, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2014**, 47, 26.
- 20) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym Chem.* **2013**, 4, 3866.
- 21) a) K.D. Jandt, R.W. Mills, *Dent. Mater.* **2013**, 29, 605; b) F. Robert, J. Karlicek, in *UV-LED*, Eds., C. Cordon, C. Miller, RadTech International, Bethesda, MD, **2013**; c) C. Rahiotis, K. Patsouri, N. Silikas, A. Kakaboura, *J. Oral Sci.* **2010**, 52, 187; d) D.L. Leonard, D.G. Charlton, H.W. Roberts, M.E. Cohen, *J. Esthet. Restor. Dent.* **2002**, 14, 286; e) R. Karsten, M. Beck, *Radtech Report Winter*, **2011**, 26.
- 22) J. Lalevée, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 1899.
- 23) J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Polym. Bull.* **2012**, 68, 341.
- 24) M.A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, J. Sun, J. Zhao, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *Polymer*, **2012**, 53, 2803.
- 25) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 2313.
- 26) M.A. Tehfe, F. Dumur, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2012**, 45, 8639.
- 27) S. Telitel, J. Lalevée, N. Blanchard, T. Kavalli, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2012**, 45, 6864.
- 28) M.A. Tehfe, A. Zein-Fakih, J. Lalevée, F. Dumur, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, T. Hamieh, J.P. Fouassier, *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 567.
- 29) J. Lalevée, F. Dumur, M.A. Tehfe, A. Zein.Fakih, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *Polymer*, **2012**, 53, 4947.
- 30) M.A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2011**, 44, 8374.

Partie I

Rappel bibliographique

SOMMAIRE

Sommaire	10
Partie I : Rappel bibliographique.....	12
Chapitre I : La photopolymérisation radicalaire.....	15
1. Introduction.....	15
2. Les résines photopolymérisables.....	15
3. Mécanismes réactionnels	17
3.1. Réaction de photoamorçage.....	17
3.2. Réaction de propagation.....	18
3.3. Réaction de terminaison.....	18
4. Systèmes photoamorceurs conventionnels sensibles dans l'UV.....	18
4.1. Photoamorceurs de Type I.....	19
4.2. Photoamorceurs de Type II.....	20
a. Mécanisme par arrachement d'hydrogène.....	21
b. Mécanisme par transfert d'électron et de proton.....	21
5. L'inhibition par l'oxygène.....	22
6. Les systèmes photoamorceurs susceptibles de fonctionner dans le visible.....	23
6.1. Dérivés de photoamorceurs UV classiques.....	25
6.2. Application des colorants commerciaux	27
6.3. Nouveaux colorants développés ; dérivés de colorants classiques.....	27
7. Choix et rôle du photosensibilisateur	31

8. La cinétique des réactions de photopolymérisation radicalaire	31
a. L'amorçage	32
b. La propagation	33
c. La terminaison.....	33
Chapitre II : La photopolymérisation cationique.....	39
1. Introduction.....	39
2. Les photoamorceurs cationiques	42
2.1. Les sels d'onium.....	42
2.2. Les complexes organométalliques.....	42
3. Les résines photopolymérisables	42
4. Mécanismes de la photopolymérisation cationique.....	43
4.1. Amorçage et propagation.....	43
4.2. Terminaison.....	44
Chapitre III : Les systèmes hybrides : accès aux réseaux intepénétrés de	
Polymères (RIP)	48
1. Introduction.....	48
2. Définition.....	49
3. Méthodes de synthèse	49
4. Caratérisations des RIP.....	51
5. Travaux sur les RIP.....	52
6. Applications	53

PARTIE I: RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

L'enjeu majeur de cette thèse est de démontrer la pertinence de la photopolymérisation pour la synthèse de films polymères à partir d'amorceurs spécifiques mais aussi de déterminer le mode d'action de ces derniers. De plus, l'utilisation de ces amorceurs peut conduire à la formation de réseaux interpénétrés de polymères (**RIP**) grâce à une photopolymérisation radicalaire/cationique.

La photopolymérisation organique repose sur le fait d'exciter une molécule afin de produire des espèces actives pour amorcer la polymérisation de monomères en exposant la formulation à un rayonnement lumineux. Cependant, comme la majorité des monomères organiques n'absorbent pas les radiations lumineuses émises par les sources UV classiques (300 – 400 nm), il est nécessaire de mettre en œuvre des substances photosensibles capables d'absorber la lumière et de former des espèces réactives (radicaux, cations, anions) qui amorceront alors la réaction de polymérisation. Ces composés sont appelés photoamorceurs (**PA**) et leur efficacité globale dépend de trois facteurs [1] :

- 1) la fraction de lumière absorbée par le système photosensible,
- 2) la fraction d'espèces excitées produisant des espèces actives (radicaux, cations...),
- 3) la fraction d'espèces actives créant effectivement une nouvelle chaîne polymère.

Une fois amorcée, la réaction en chaîne peut se développer comme dans une polymérisation classique (**Schéma 1**). Avant irradiation, le photoamorceur est introduit dans une résine polymérisable. Cette résine est généralement constituée d'un oligomère multifonctionnel dont la réticulation donne naissance à un réseau polymère tridimensionnel. De plus, de nombreux additifs peuvent être ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés finales du matériau.

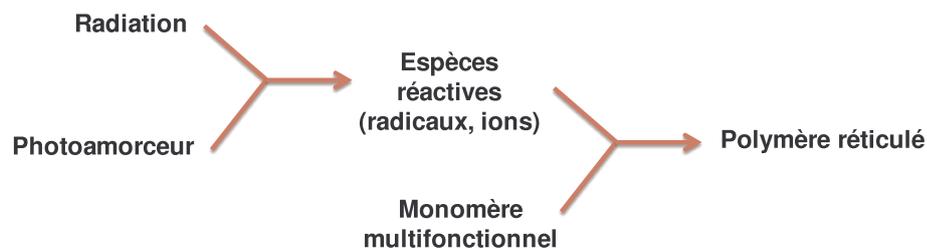


Schéma 1 : Représentation schématique du processus de photopolymérisation.

Par ailleurs, l'amorceur est souvent l'élément clé de la réaction de polymérisation, et donc le choix du photoamorceur est primordial dans le processus de polymérisation amorcée par rayonnement lumineux, puisqu'il gouverne directement la vitesse de la réaction.

Pour être efficace, un photoamorceur adéquat doit satisfaire un certain nombre de critères. Il doit présenter i) une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée, ii) une durée de vie suffisamment courte pour l'état excité réactif afin d'éviter une réaction parasite avec d'autres molécules, iii) un rendement quantique de formation des radicaux aussi élevé que possible et iv) une grande réactivité des radicaux formés vis à vis du monomère (amorçage). Un changement de photoamorceur peut donner des résultats plus ou moins intéressants selon son adéquation avec ces différents critères [2a, 2b, 3]. Chaque type de photopolymérisation, radicalaire ou cationique, nécessite un photoamorceur spécifique. Il existe deux principales classes de photopolymérisation : radicalaire et cationique qui diffèrent suivant le type de photoamorceur utilisé et la nature du centre actif. Ces deux procédés présentent des caractéristiques distinctes regroupées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 1 : Principales différences entre la photopolymérisation radicalaire et cationique.

Caractéristiques	Mécanisme radicalaire	Mécanisme cationique
Durée de vie des espèces actives	très courte	longue
Vitesse de réaction	élevée	modérée à élevée
Sensibilité à l'humidité	non	oui
Retrait	important	négligeable
Choix en résines/amorceurs	important	limité

Malgré ces différences, les deux processus ont lieu selon un mécanisme général de polymérisation constitué de trois étapes (amorçage, propagation et terminaison) qui seront détaillées par la suite. Les généralités apportées par cette première partie ont pour but de mieux appréhender la problématique de la thèse et de comprendre les différentes étapes nécessaires à l'élaboration de polymères par voie photochimique. Dans le premier chapitre et le deuxième chapitre de cette partie du manuscrit, nous détaillerons les réactions de photopolymérisation plus particulièrement les mécanismes radicalaires et cationiques. Les systèmes photoamorceurs courants, ainsi que leurs mécanismes de photolyse seront abordés. Puis, le troisième chapitre sera dédié à la polymérisation simultanée qui regroupe les deux types de polymérisation grâce à un mélange de monomères radicalaire et cationique.

RÉFÉRENCES

- 1) K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, *Precise Synthesis, Materials Properties, Application*, Wiley-VCH, Macromolecular Engineering, **2007**, 1, 643.
- 2) a) J.P. Fouassier, *Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications*, Munich: Hanser, **1995**; b) J.P. Fouassier, «Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods», Eds. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 1, 49
- 3) K. Dietliker, J.V. Crivello in *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization*, 2nd Eds.; Vol. 3 in the series *Chemistry & Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks & Paints* (G. Bradley, Ed.), John Wiley and Sons/SITA Technology, London, **1998**, chapter II.

CHAPITRE I : LA PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE

1. INTRODUCTION :

Les réactions de photopolymérisation sont largement rencontrées dans le domaine du séchage UV appelé aussi "UV-curing" en littérature anglo-saxonne. Précisément, la photopolymérisation radicalaire est la plus répandue, en particulier dans le cas des encres UV (jusqu'à 90% de marché sur certaines encres).

Dans les dernières décennies, les réactions de photopolymérisation radicalaires ont attiré une grande attention en raison de leurs applications et leurs avantages spécifiques par rapport aux autres procédés de polymérisation [1-5].

La photopolymérisation radicalaire met en jeu des espèces actives radicalaires principalement issues de la photolyse de composés carbonyles aromatiques. Les radicaux formés peuvent s'additionner sur les doubles liaisons carbone-carbone de nombreux monomères et amorcer ainsi leurs polymérisations.

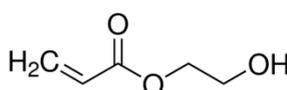
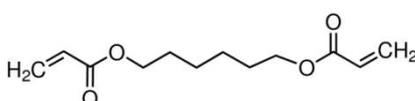
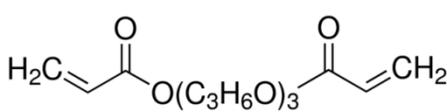
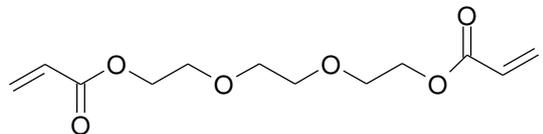
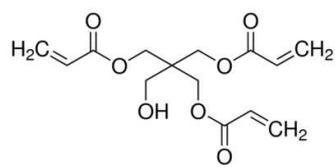
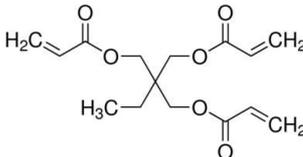
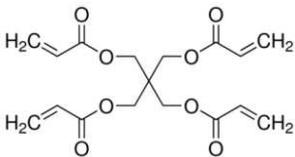
Plusieurs photoamorceurs ont été proposés [6], le développement de nouveaux photoamorceurs à haute performance ayant de nouvelles propriétés reste un défi majeur aussi bien au niveau industriel qu'académique.

2. LES RESINES PHOTOPOLYMERISABLES :

La polymérisation radicalaire des systèmes insaturés est maintenant largement utilisée dans le milieu industriel. Les groupements photopolymérisables actuellement utilisés en "UV-curing" sont le plus souvent des fonctions acryliques ou méthacryliques. La polymérisation photoamorcée par des monomères multifonctionnels conduit à des réseaux polymères fortement réticulés. Il existe à l'heure actuelle une très large gamme de monomères acryliques mono et multifonctionnels ayant différentes structures chimiques, telles que les polyesters, les polyéthers, les polysiloxanes ou les polyuréthanes. La nature de ces monomères permet de jouer sur certaines propriétés physiques et chimiques du polymère final (dureté, élasticité, résistance à l'abrasion, adhésion, et résistance aux solvants...) [7]. Ils sont très utilisés pour les vernis du bois et pour les encres ou même en photolithographie. Les monomères les plus couramment rencontrés dans les formulations polymérisables sont représentés dans le

Tableau 1. Dans ce travail, le monomère acrylique trifonctionnel le «triméthylolpropane triacrylate **TMPTA**» sera le plus souvent utilisé. Ce dernier est caractérisé par une bonne flexibilité, avec une viscosité moyenne.

Tableau 1 : Quelques exemples des monomères radicalaires.

Formulation	Fonctionnalité	Nom courant
<p>HEA</p> 	1	Hydroxyéthylacrylate
<p>HDDA</p> 	2	Hexanedioldiacrylate
<p>TPGDA</p> 	2	Tripropylèneglycoldiacrylate
<p>TEGDA</p> 	2	Triéthylèneglycoldiacrylate
<p>PETIA</p> 	3	Pentaérythritoltriacrylate
<p>TMPTA</p> 	3	Triméthylolpropane triacrylate
<p>PETA</p> 	4	Pentaérythritoltétraacrylate

3. MÉCANISMES RÉACTIONNELS :

La photopolymérisation radicalaire concerne les molécules contenant des insaturations telles que les acrylates, les méthacrylates ou les polyesters insaturés. Dans une photopolymérisation radicalaire, le milieu réactionnel est constitué d'un monomère (souvent un acrylate) dans lequel est dissous un photoamorceur ou un système photoamorceur qui est un système chimique capable de générer des radicaux libres sous l'action de la lumière. Dans ces conditions, le mécanisme de la photopolymérisation radicalaire suit les mêmes étapes qu'une polymérisation radicalaire thermique traditionnelle: amorçage, propagation et terminaison; seule la première étape diffère (**Schéma 1**).

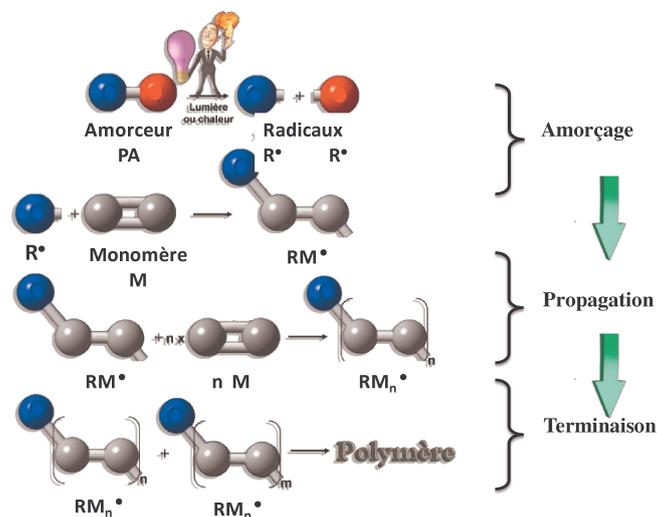


Schéma 1.

Le fort désavantage de ce type de photopolymérisation est sa forte inhibition par l'oxygène de l'air (O_2). En effet, O_2 désactive les états excités et capte les espèces radicalaires empêchant ainsi le démarrage de la polymérisation [1a].

3.1. Réaction de photoamorçage :

Afin d'amorcer une réaction de polymérisation, un processus de photoamorçage doit passer à travers deux étapes successives:

a. La génération des radicaux primaires :

Sous l'effet d'un rayonnement UV ou visible, le photoamorceur absorbe l'énergie lumineuse et passe à un état électronique excité (singulet ou triplet). La formation des radicaux libres (primaires) R^\bullet peut résulter de la coupure homolytique d'une liaison chimique

de cette molécule à l'état excité (photoamorceur de Type I), ou d'un transfert d'électron et/ou d'hydrogène (photoamorceur de Type II). Ces deux types de photoamorceurs seront décrits plus en détails par la suite.

b. L'amorçage :

Le radical primaire formé réagit ensuite efficacement avec le monomère (**M**) pour former un radical alkyle (**RM'**) capable de propager la réaction de polymérisation en chaîne.

3.2. Réaction de propagation :

C'est l'étape principale de la polymérisation radicalaire. Le radical **RM'** engendré lors de l'étape d'amorçage attaque la double liaison d'un autre monomère pour former un nouveau radical. Le processus implique ainsi une croissance du radical polymère par addition successive d'un très grand nombre de molécules de monomère. Il s'agit d'une réaction en chaîne. Cette réaction est très rapide dans les premiers instants mais elle ralentit ensuite avec la diminution de la concentration en monomère et l'augmentation de la viscosité du milieu.

3.3. Réaction de terminaison :

Cette réaction de terminaison des chaînes en croissance a lieu par interaction bimoléculaire des macro-radicaux. Lors de la réaction de recombinaison, deux macro-radicaux reforment une liaison covalente.

4. SYSTÈMES PHOTOAMORCEURS CONVENTIONNELS SENSIBLES DANS L'UV :

Généralement, les photoamorceurs de polymérisation présentent une sensibilité spectrale qui se limite à la partie ultraviolette du spectre d'émission des sources lumineuses.

Seules certaines cétones aromatiques, thioxanones et céto-coumarines, ont un spectre d'absorption qui dépasse les 400 nm [1a]. Les divers photoamorceurs radicalaires principalement utilisés aujourd'hui peuvent être classés en deux grandes catégories suivant le mécanisme d'amorçage: les photoamorceurs de Type I et les photoamorceurs de Type II [1a].

4.1. Photoamorceurs de Type I :

Sous irradiation UV, ces photoamorceurs subissent une coupure homolytique de type Norrish I conduisant à la formation des radicaux libres susceptibles d'amorcer une réaction de polymérisation. Ce sont en général de cétones aromatiques qui absorbent à des longueurs d'onde de l'ordre de 320-330 nm, et qui subissent une coupure de la liaison en position α par rapport au groupement carbonyle, à partir de leur état excité triplet. On a alors formation de deux radicaux libres (**Schéma 2**) [1a, b].

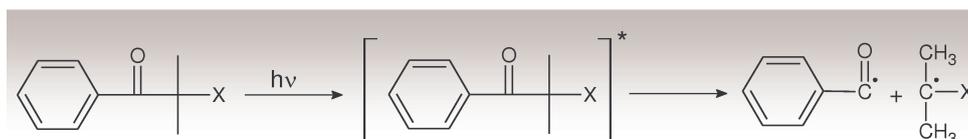


Schéma 2 : Formation de radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type I (Coupure en α).

Le radical benzoyle issu de cette coupure (**Schéma 2**) est connu pour sa grande réactivité envers les monomères acryliques, les autres fragments radicalaires peuvent également participer à l'amorçage de la polymérisation. Les photoamorceurs les plus efficaces appartenant à cette classe sont les α -hydroxycétones, les benzoines éthers, les cétones α -amino aromatiques et les acylphosphines oxydes (**Figure 1**) [8].

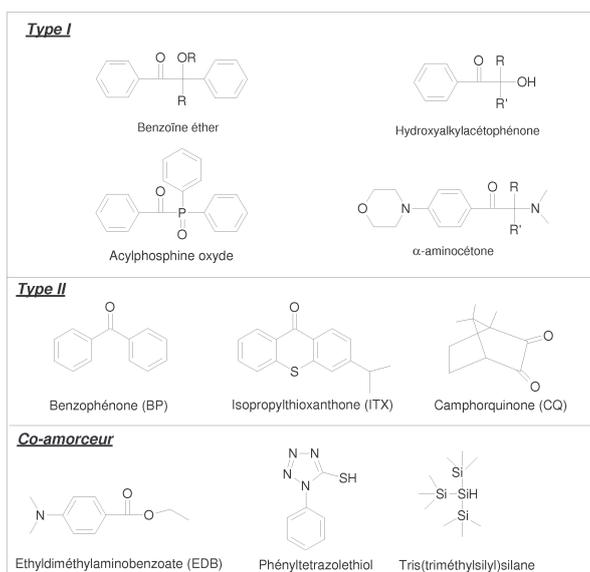


Figure 1 : Quelques exemples de photoamorceurs de Type I et II ainsi que différents co-amorceurs.

La coupure en β du groupement carbonyle prédomine pour différentes cétones : dans le cas de la 2,2,2 trichloro tertibutylacétophénone (**Schéma 3**).

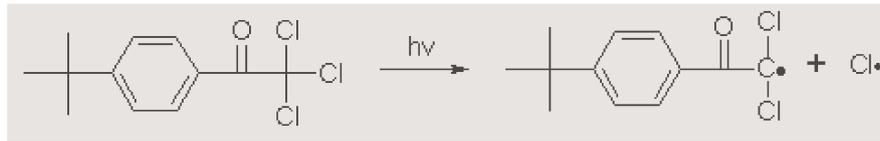


Schéma 3 : Coupure en β de la 2,2,2 trichlorotertibutylacétophénone (TAP).

4.2. Photoamorceurs de Type II :

Certaines cétones aromatiques telles que la benzophénone ou la thioxanthone ne subissent pas de coupure lorsqu'elles passent dans leur état excité triplet mais conduisent à une réaction d'arrachement d'hydrogène sur une molécule donneur, avec formation d'un radical cétyle et d'un radical issu du donneur correspondant. Cette réaction peut avoir lieu par arrachement direct d'hydrogène avec un donneur (**DH**) comme un éther ou un alcool ou par une réaction de transfert d'électron suivi par un transfert de proton comme dans le cas d'une amine (**AH**) [1a,8] ou d'un thiol [9] (**Schéma 4**).

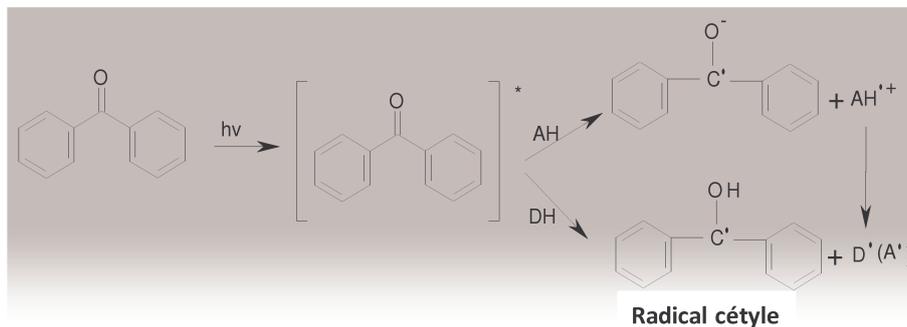


Schéma 4 : Formation de radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type II : exemple de la benzophénone.

L'amorçage de la réaction se fait généralement par l'intermédiaire du radical alkyle (radical issu du donneur d'hydrogène **R•**), alors que le radical cétyle inactif disparaît par réaction de couplage ou par réaction de terminaison avec les chaînes polymères en croissance.

Dans cette catégorie, on trouve une très large gamme de composés portant des groupements carbonyles (**Figure 1**). Le plus courant est l'isopropylthioxanthone (**ITX**), largement utilisé dans les compositions photoréticulables, surtout dans les couches protectrices. Un autre exemple est le camphorquinone (**CQ**), le principal photoamorceur utilisé dans la dentisterie. Le camphorquinone absorbe dans le visible dans la région de 400 à

500 nm avec un maximum d'absorption à 470 nm dû à la transition $n-\pi^*$ du chromophore α -dicarbonyle. **ITX** absorbe entre 330 à 410 nm avec un maximum d'absorption à 384 nm dû à la transition électronique $\pi-\pi^*$. La benzophénone (**BP**) est aussi très utilisée et absorbe dans l'UV (230-340 nm).

Pour une production efficace de radicaux, une amine aromatique peut être utilisée comme co-amorceur. L'utilisation d'une amine présente l'avantage de réduire l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la polymérisation radicalaire. En effet, l'oxygène dissous dans le milieu est rapidement consommé par réaction avec les radicaux α -aminoalkyle selon un mécanisme de peroxydation en chaîne. Cependant, plusieurs inconvénients des amines ont été remarqués : elles sont souvent mutagènes et causent la corrosion des substrats [10].

a. Mécanisme par arrachement d'hydrogène :

Certaines molécules comme les dérivés de benzophénone ou de thioxanthone excités dans leurs états triplets peuvent réagir avec un donneur d'hydrogène pour former un radical cétyle et un radical alkyle (**Schéma 5**). Étant donné la faible réactivité des radicaux cétyles vis-à-vis des insaturations, c'est le radical alkyle qui amorce la réaction de polymérisation. Les donneurs d'hydrogène les plus souvent utilisés sont des composés porteurs d'hydrogène en α d'un oxygène (les éthers aliphatiques), d'un azote (les amines aliphatiques et plus particulièrement les amines tertiaires), un soufre (thioéther), ou encore directement attaché à un atome de soufre (thiols) [11].

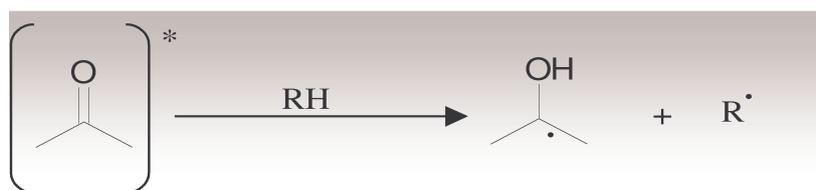


Schéma 5 : Arrachement d'hydrogène entre un groupement carbonyle à l'état excité et un donneur d'hydrogène (RH).

b. Mécanisme par transfert d'électron et de proton :

Dans le cas particulier de composés donneurs portant un atome d'hydrogène en α d'un azote (amine tertiaire en général), un complexe excité est d'abord formé par transfert d'électron entre le donneur d'électron et le photoamorceur excité. L'exciplexe se désactive ensuite par transfert de proton; il y a alors formation de deux radicaux: un radical cétyle et un

radical aminoalkyle issu du donneur d'électron qui joue le rôle d'amorceur (**Schéma 6**). Le radical cétyle est peu efficace tandis que le radical aminoalkyle est très réactif vis-à-vis des insaturations [12]. Comme exemple pour ce type de photoamorceurs, on peut citer l'éosine Y, le rose Bengale ou la camphorquinone généralement associés à une amine tertiaire. Les thiols donnent aussi lieu à ce type de processus de transfert d'électron suivi de proton [1a,1b].

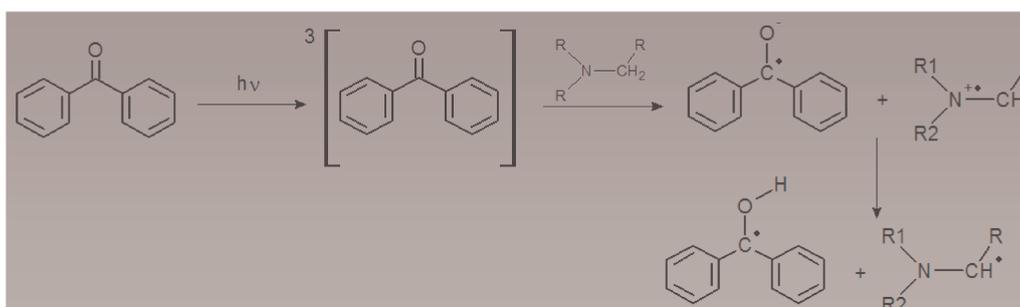


Schéma 6 : Formation de radicaux à partir d'un système de Type II.

5. L'INHIBITION PAR L'OXYGÈNE :

La formation des radicaux amorceurs sont généralement en compétition avec plusieurs processus de désactivation de l'état excité (désactivation bimoléculaire par l'oxygène, par le monomère ou par certains additifs) (**Schéma 7**).

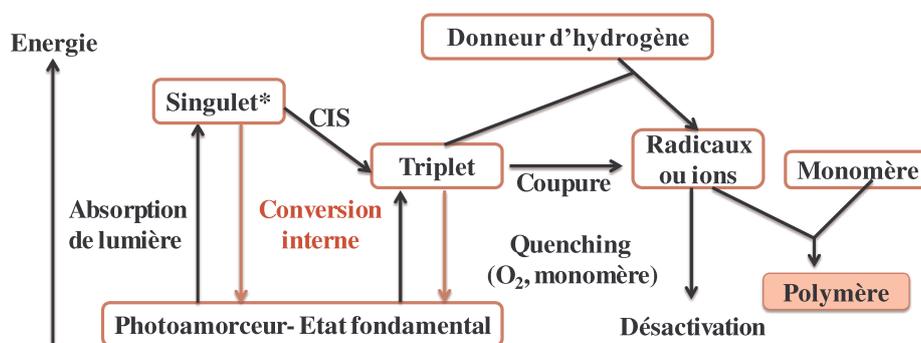


Schéma 7 : Diverses voies de désactivation d'une molécule de photoamorceur à l'état excité.

En particulier, les polymérisations radicalaires sont fortement inhibées par l'oxygène de l'air. L' O_2 dans son état fondamental possède à la fois des propriétés inhibitrices très efficaces vis-à-vis des états excités singulets et triplets qu'elle désactive par transfert d'énergie, et une affinité particulière pour les radicaux libres qu'il convertit en radicaux peroxydes ($RO_2\cdot$) dépourvus d'activité d'amorçage.

L'effet négatif de l'oxygène (O_2) sur les polymérisations radicalaires se manifeste également par les interactions qui ont lieu avec les espèces radicalaires formées au cours de la

polymérisation (**Schéma 8**) : les radicaux amorceurs (R^{\bullet}) ainsi que les chaînes en croissance (RM^{\bullet}) peuvent être transformés en radicaux peroxy (RO_2^{\bullet} et RMO_2^{\bullet}) qui sont alors inefficaces pour la suite de la propagation de la polymérisation [1c, 13-14].

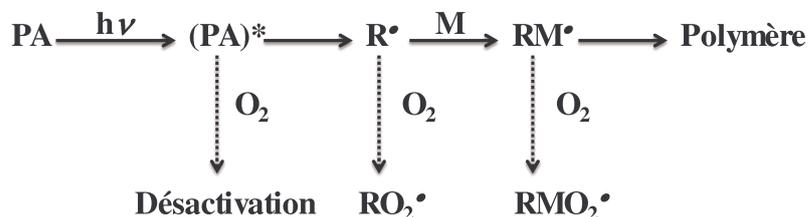


Schéma 8 : Désactivation par O_2 au cours d'une photopolymérisation radicalaire, M = monomère.

Par rapport à une polymérisation réalisée sous atmosphère inerte, la présence de l'oxygène provoque une forte baisse de la vitesse de la polymérisation et du taux de conversion finale. Il apparaît également au début de l'irradiation un temps d'inhibition au cours duquel il n'y a pas polymérisation, car l'oxygène dissous dans la formulation consomme les premiers radicaux formés.

Comme la majorité des réactions de polymérisation se produisent en système ouvert, à l'air libre, on conçoit l'importance de trouver des solutions permettant de remédier aux inconvénients liés à la présence de l'air lors de la réticulation. Un certain nombre de solutions s'est avéré possible, citons à titre d'exemple: i) l'utilisation de conditions d'irradiation en laminé [15]; ii) la réticulation sous une atmosphère contrôlée, le plus souvent un mélange gazeux inerte (azote, argon, dioxyde de carbone) [16-17]; iii) la conversion de O_2 en son état singulet 1O_2 qui sera ensuite capturé par un composé adéquat i.e. un dérivé d'isobenzofurane [18]; l'augmentation de la réactivité intrinsèque du système photoamorceur, soit par une augmentation de l'intensité des lampes UV, soit par l'utilisation de quantités élevées de photoamorceurs [17, 19-20]. Ces diverses approches ne sont toutefois pas toujours industriellement réalisables. Par conséquent, le développement de systèmes photoamorceurs *peu sensibles à l'oxygène* reste encore un grand défi.

6. LES SYSTÈMES PHOTOAMORCEURS SUSCEPTIBLES DE FONCTIONNER DANS LE VISIBLE :

Par comparaison avec les sources d'irradiation de lumière UV, le développement de nouvelles sources d'irradiation dans le visible (disponibles dans le commerce, et certaines

d'entre elles moins chères), comme les diodes lasers et les diodes électroluminescentes (LED), ouvre la voie à de nouveaux systèmes photoamorceurs absorbant dans le visible ou le proche IR. Le domaine de longueur d'onde dans lequel absorbent les photoamorceurs cités avant est situé dans l'ultraviolet et ne dépasse généralement pas 400 nm. Pour pallier ce problème, le développement de nouveaux amorceurs absorbant fortement dans le domaine du visible et permettant l'utilisation des lampes émettant dans le visible est donc activement recherché aussi bien au niveau industriel qu'au niveau académique. Les processus utilisant de la lumière visible deviennent dès lors parfaitement compétitifs en termes de performance et largement plus intéressants en termes de facilité de mise en œuvre et de coût. La technologie UV présente des inconvénients qui ont conduit à une moindre utilisation de cette méthode :

- sécurité (temps de travail illimité),
- efficacité/fiabilité (les lampes émettant les UV requièrent une période de chauffage de plusieurs minutes, l'efficacité de la production de lumière diminue au cours du temps et l'intensité de flux lumineux ne peut pas être appréciée visuellement).

Par conséquent, les systèmes utilisant la lumière visible réduisent considérablement les défauts inhérents au système UV. Ces systèmes présentent des avantages, mais aussi peu d'inconvénients (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Les avantages et les inconvénients de la lumière visible.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">- la lumière visible est transmise plus facilement à travers le système PA. Il y a une polymérisation plus en profondeur,<ul style="list-style-type: none">- temps d'irradiation court,- les appareils utilisés ne nécessitent pas de préchauffage et les lampes halogènes utilisées dans les systèmes à lumière visible gardent leurs efficacités de manière plus constante que les sources UV,<ul style="list-style-type: none">- stabilité de teinte,- les sources lumineuses utilisées (lampes halogènes, LED) sont de meilleures qualités (moins coûteuses, plus faciles à contrôler et plus stables).	<ul style="list-style-type: none">- conception spéciale des résines,- moindre durabilité de revêtements.

L'utilisation de LED présente des avantages caractéristiques par rapport aux lampes conventionnelles (lampe halogène, lampe Xe-Hg): faible génération de chaleur, faible consommation énergétique, faible coût, longue durée de vie et utilisation facile. Évidemment, les réactions de photopolymérisation induite par la lumière visible nécessitent la présence de molécules colorées «**colorants ou dye**» dans le système photoamorceur [21]. La polymérisation peut être amorcée par différents processus impliquant une décomposition, soit photosensibilisée, soit directe du photoamorceur. Nous présenterons quelques exemples de **PA** dans les paragraphes suivants.

6.1. Dérivés de photoamorceurs UV classiques :

Une des limitations majeures des photoamorceurs conventionnels de type cétone aromatique est leur incapacité à amorcer la polymérisation sous des sources lumineuses émettant dans le visible. Il est cependant possible d'étendre leur domaine d'absorption en modifiant la structure chimique de ces composés [1a]. Ainsi, l'introduction de substituants appropriés permet d'obtenir des dérivés présentant un spectre d'absorption décalé vers les grandes longueurs d'onde déplaçant ainsi le maximum d'absorption de plusieurs dizaines de nm.

La benzophénone (**BP**) et la thioxanthone (**TX**), largement connues comme des photoamorceurs conventionnels de Type II, présentent une absorption dans le domaine de l'UV. Ces chromophores sont également rencontrés dans plusieurs composés, dans lesquelles la photochimie de **BP** et **TX** est complètement changée. Le grand nombre de dérivés de **BP** a déjà été signalé et reporté [1a, 6, 22-24], mais ces dérivés restent sensibles à la lumière UV. Récemment, certains dérivés de **BP** sensibles à la lumière UV [25-29] avec des propriétés spécifiques (stabilité de la migration et effet d'inhibition anti-oxygène) ont été développés. Seulement quelques nouveaux exemples de dérivés de **BP**, couplés avec un fragment truxène ou pyrène ont été préparés, et présentent une efficacité raisonnable sous irradiation proche visible (**Figure 2**). Ces nouveaux **PA** développés à base de **BP** sont très efficaces pour la photopolymérisation radicalaire du **TMPTA**. Dans le cas de la thioxanthone **TX**, ses dérivés sont une autre famille des photoamorceurs sensibles à la lumière UV, avec une absorption intéressante (en comparaison avec ceux de la benzophénone) vers ~ 360 nm. L'introduction de substituants ou la substitution par des groupements alkyles et/ou halogénés rend les dérivés de **TX** réellement applicables sous lumière visible [30] (**Figure 3**).

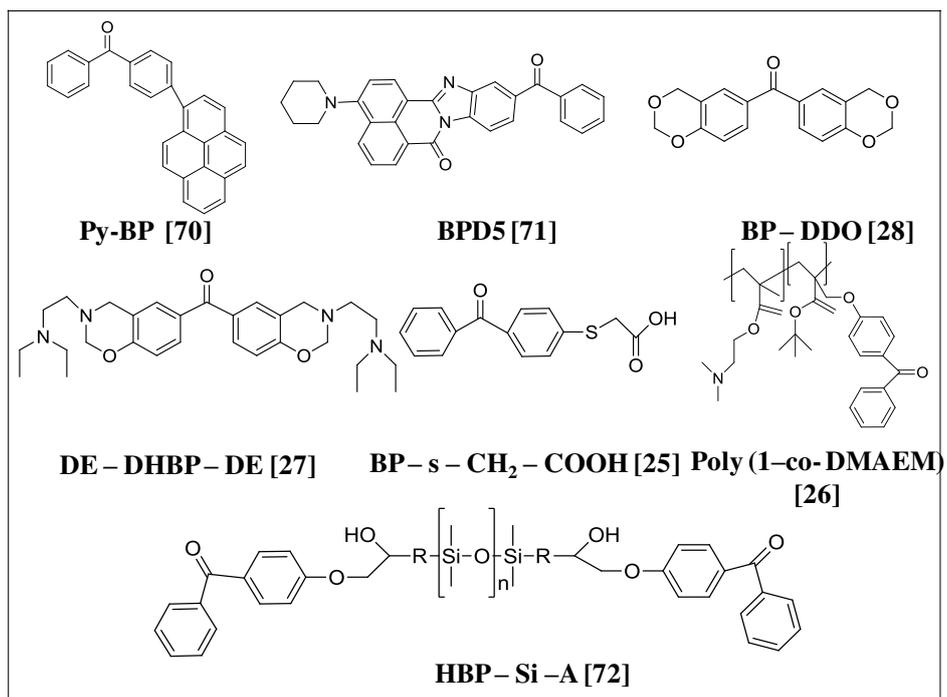


Figure 2 : Quelques exemples de dérivés de benzophénone **BP** applicables dans le domaine du visible.

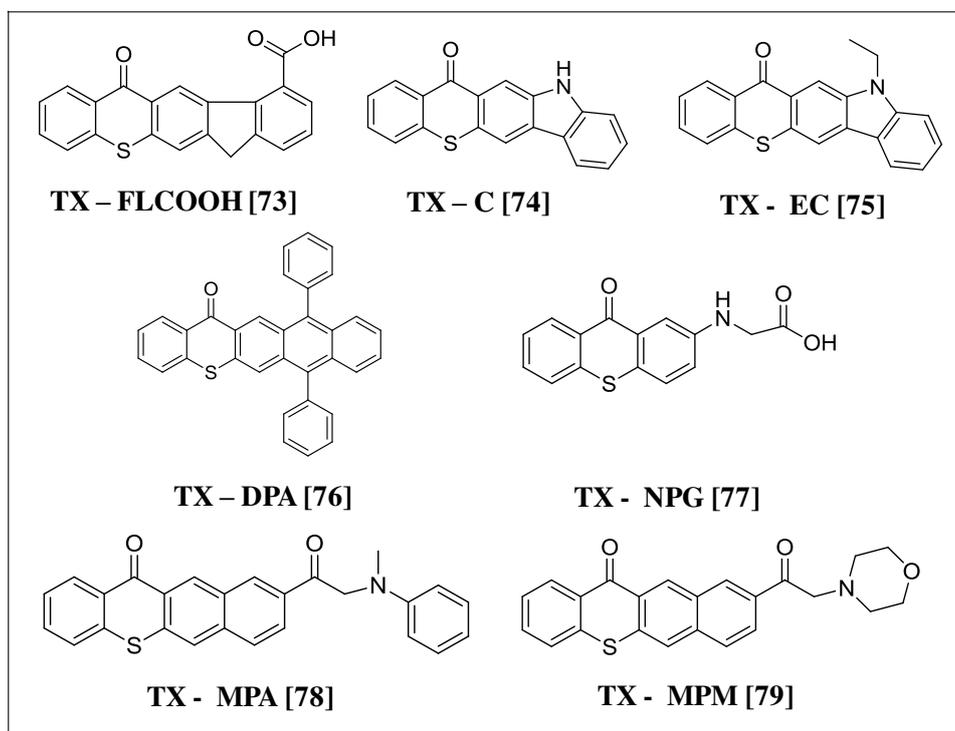


Figure 3 : Quelques exemples de dérivés de thioxanthone **TX** applicables dans le domaine du visible.

6.2. Application des colorants commerciaux :

L'exploration de divers colorants commerciaux présentant d'excellents spectres d'absorption (en particulier dans le domaine de la lumière visible) est probablement l'un des moyens le plus pratique pour développer des systèmes photoamorceurs à haute performance pour la polymérisation induite par la lumière visible. Le plus connu de ces colorants, est la camphorquinone (**CQ**), qui est l'un des photoamorceurs sensibles à la lumière visible avec une absorption vers 470 nm. Différents systèmes photoamorceurs à base de (**CQ**) ont été développés pour la photopolymérisation radicalaire du monomère acrylate (**TMPTA**) en combinaison avec des amines [31-32]. La photochimie de l'antraquinone (**AQ**) et de ses dérivés (un autre exemple de colorants commerciaux) est principalement associée à des réactions de polymérisation radicalaire, ce qui est largement étudié dans les références [33-37].

6.3. Nouveaux colorants développés; dérivés de colorants classiques :

La synthèse, la préparation et l'application des colorants avec de bonnes propriétés d'absorption dans le visible, du violet vers le rouge (400 – 700 nm) avec des coefficients d'extinction molaire élevés, a récemment attiré une attention croissante [6].

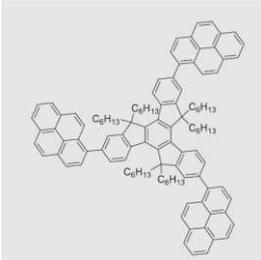
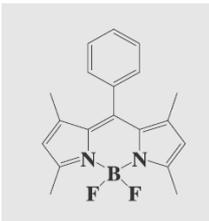
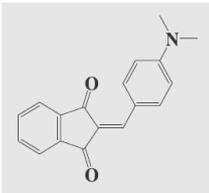
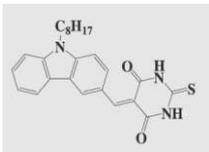
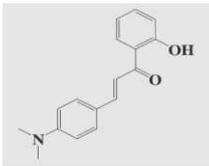
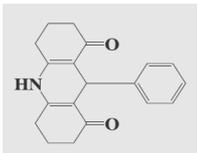
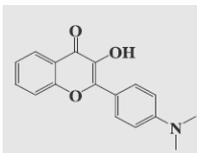
Dans notre laboratoire, différentes familles de colorants ont été développées et étudiées: a) des colorants sensibles à la lumière bleue et violette (voir **Tableau 3**); b) des colorants sensibles à la lumière verte (voir **Tableau 4**); c) des colorants sensibles à la lumière rouge; plusieurs systèmes rares (par exemple, polyméthines, thiazines, etc.) ont déjà été mentionnés pour la polymérisation radicalaire induite par la lumière rouge ou proche IR [54-56] et d) des systèmes photoamorceurs multi-couleurs (ou panchromatiques); le développement de ce type de colorants absorbant dans toute la région visible (400- 700 nm) a fait l'objet de recherches récentes (à titre d'exemple; les dérivés de dihydropyrène [57]).

Tableau 3 : Nouveaux colorants développés et sensibles à la lumière bleue ou violette.

Dérivés	Sources d'irradiation	Références
<p>Dérivés de l'antracène</p> 	LED (462 nm)	[38]

Partie I

Chapitre I : La photopolymérisation radicalaire

<p>Dérivés de pyrène</p> 	<p>LED (462 nm) Diode laser (405 nm)</p>	<p>[39-40]</p>
<p>Dérivés de pyrrométhène</p> 	<p>Diode laser (473 nm)</p>	<p>[40-41]</p>
<p>Dérivés de l'indanedione</p> 	<p>Diode laser (457 nm et 473 nm)</p>	<p>[42]</p>
<p>Dérivés de l'acide thiobarbiturique</p> 	<p>Diode laser (457 nm et 473 nm) LED (462 nm)</p>	<p>[43]</p>
<p>Dérivés de chalcone</p> 	<p>Diode laser (457 nm) LED (462 nm)</p>	<p>[44]</p>
<p>Dérivés de l'acridinedione</p> 	<p>Diode laser (405 nm)</p>	<p>[45]</p>
<p>Dérivés de chromone</p> 	<p>Diode laser (457 nm)</p>	<p>[46]</p>

Partie I

Chapitre I : La photopolymérisation radicalaire

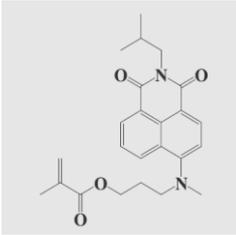
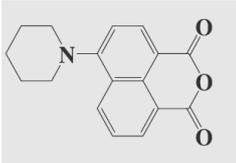
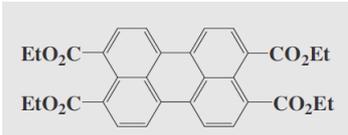
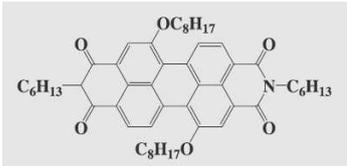
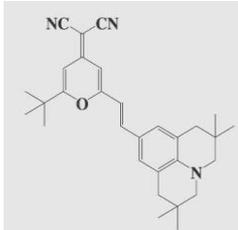
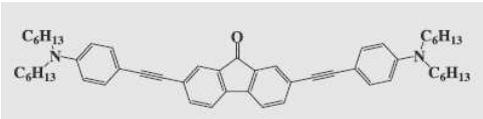
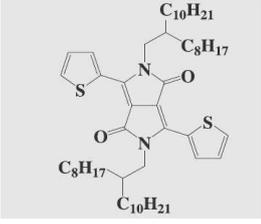
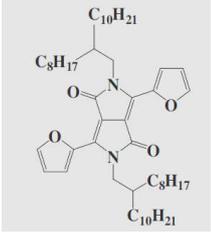
<p>Dérivés de naphthalimide</p> 	<p>Diode laser (457 nm et 405 nm) LED (462 nm)</p>	<p>[47-48]</p>
<p>Dérivés de l'anhydride naphthalique</p> 	<p>Diode laser (457 nm et 405 nm) LED (462 nm)</p>	<p>[48]</p>
<p>Dérivés de pérylène</p> 	<p>Diode laser (457 nm et 473 nm)</p>	<p>[49]</p>

Tableau 4 : Nouveaux colorants développés et sensibles à la lumière verte.

Dérivés	Sources d'irradiation appliquées	Références
<p>Dérivés de pérylène</p> 	<p>Diode laser (532 nm)</p>	<p>[50]</p>
<p>Dérivés de julolidine</p> 	<p>Diode laser (532 nm)</p>	<p>[51]</p>
<p>Dérivés de fluorénone</p> 	<p>Diode laser (532 nm)</p>	<p>[51]</p>

<p align="center">Dérivés de dicétopyrrolopyrrole- thiophène</p> 	<p align="center">Diode laser (532 nm)</p>	<p align="center">[52]</p>
<p align="center">Dérivés de dicétopyrrolopyrrole- furane</p> 	<p align="center">Diode laser (532 nm)</p>	<p align="center">[53]</p>

À ce jour, plusieurs méthodes peuvent étendre la sensibilité du système dans le visible. Selon les applications développées, les avantages d'une telle évolution sont:

- i) l'augmentation de la quantité de photons absorbés par un photoamorceur,
- ii) l'utilisation de différentes sources lumineuses comme les lasers,
- iii) la possibilité de déclencher la polymérisation même dans des formulations pigmentées,
- iv) l'utilisation de la lumière solaire pour des revêtements en extérieur.

Une meilleure sensibilité spectrale (correspondant à une meilleure superposition du spectre d'émission de la source lumineuse et du spectre d'absorption de la formulation) peut être obtenue en ajoutant un sensibilisateur: son rôle est d'absorber l'énergie lumineuse à une longueur d'onde où le photoamorceur n'est pas actif et transférer l'excitation au photoamorceur: c'est alors un processus de photosensibilisation [58-59].

Dans ce travail, de nouveaux systèmes photoamorceurs et/ou photoamorceurs-photosensibilisateurs seront au centre de notre attention et seront proposés et étudiés pour ces propriétés d'absorption. Ces systèmes vont montrer une efficacité remarquable.

7. CHOIX ET RÔLE DU PHOTOSENSIBILISATEUR :

Un sensibilisateur doit être capable d'absorber à la fois des longueurs d'onde du proche UV ou visible. Le photosensibilisateur (**PS**) augmente la fraction de lumière absorbée par l'amorceur et donc le rendement de photolyse [60]. Ainsi, une plus grande quantité d'espèces réactives est générée et par conséquent la polymérisation est plus rapide.

Afin d'être efficace, un photosensibilisateur doit satisfaire à certains critères :

- i) l'énergie de son état excité doit être supérieure à celle du photoamorceur,
- ii) son spectre d'absorption doit être dans une région où le photoamorceur n'absorbe pas,
- iii) il doit être inerte chimiquement et photochimiquement.

Dans le mécanisme par transfert d'énergie, l'énergie du sensibilisateur est transférée au photoamorceur qui se trouve alors promu dans un état excité tandis que le sensibilisateur retourne dans son état fondamental (**Schéma 9**). Par extension, on peut aussi envisager un mécanisme par transfert d'électron. Dans ce cas, un électron peut être transféré de l'état excité du sensibilisateur vers le photoamorceur. Le transfert d'électron est énergétiquement favorable lorsque l'on a une variation d'énergie libre $\Delta G < 0$ [1a, 1b, 11, 61]. ΔG se calcule à partir des potentiels d'oxydation et de réduction du sensibilisateur et du photoamorceur ainsi qu'avec l'énergie de l'état excité de sensibilisateur suivant l'équation de **Rehm-Weller**.

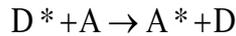
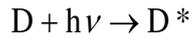


Schéma 9 : Formation d'une espèce réactive via un photosensibilisateur.

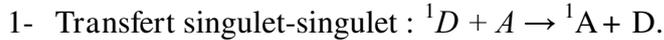
Parmi les photosensibilisateurs, on trouve l'anthracène, le pyrène, la phénothiazine, la cétone de Michler, les xanthonnes, les thioxanthonnes, la benzophénone, l'acétophénone, les dérivés de carbazole, la fluorénone et l'antraquinone [62-67].

- **Transfert d'énergie :**

Dans un système photoamorceur, le transfert d'énergie se produit généralement entre une molécule excitée du donneur **D*** et une molécule d'accepteur **A**. C'est un processus bimoléculaire de désactivation de donneur. Si on considère la désactivation de **D*** par **A** on parlera d'inhibition de **D*** par **A**; si on considère l'excitation de **A** par **D***, on parlera alors de la photosensibilisation, mais il s'agit du même processus avec un mécanisme général :



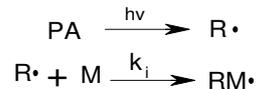
Un transfert d'énergie peut se produire à condition que l'énergie de **D*** soit supérieure à celle de **A*** et que le transfert d'énergie soit plus rapide que la durée de vie de **D***. Les types de transfert d'énergie les plus importants pour les photochimistes sont les suivants [1b, 61]:



8. LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE PHOTOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE :

La cinétique d'une réaction de polymérisation est décrite simplement par les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison. Ces étapes ont déjà été décrites en détail **pages 15-16**.

a. L'amorçage :



$$R_a = \frac{\phi_i \cdot I_{\text{abs}} \cdot S}{V} \quad ; \quad \phi_i = \phi_\alpha \frac{k_i [M]}{k_i [M] + k_t} \quad (\text{Éq.1})$$

Dans l'équation 1 (**Éq.1**), les différents paramètres sont:

R_a : vitesse d'amorçage ($M \cdot s^{-1}$),

Φ_i : rendement quantique d'amorçage,

I_{abs} : quantité de lumière absorbée par le photoamorceur par unité de temps et de surface,

S : surface illuminée,

V : volume illuminé,

Φ_α : rendement quantique de coupure,

k_i : constante de vitesse d'addition du radical sur le monomère,

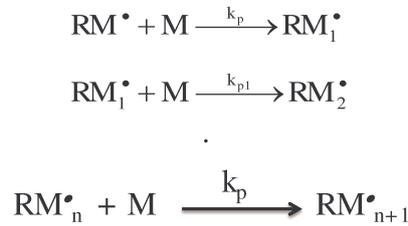
$[M]$: concentration en monomère,

k_t : constante de vitesse de désactivation des radicaux.

La vitesse d'amorçage (**R_a**) est directement reliée au rendement quantique d'amorçage (Φ_i) défini comme étant le nombre de chaînes de polymères amorcées par nombre de photons

absorbés (Eq.1) [1a,68-69]. La vitesse d'amorçage est alors le produit de Φ_1 par l'intensité lumineuse absorbée.

b. La propagation :



$$R_p = k_p [M] \cdot [\text{RM}_n^\bullet] ; \quad (\text{Éq.2})$$

Dans l'équation 2, les différents paramètres sont:

R_p : vitesse de polymérisation,

$[M]$: concentration en monomère (M),

$[\text{RM}_n^\bullet]$: concentration en radicaux (RM_n^\bullet).

c. La terminaison :

La destruction des centres actifs peut s'effectuer selon deux types de réaction:

- Bimoléculaire:



En appliquant l'hypothèse de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) sur la concentration en RM_n^\bullet , la vitesse de polymérisation (R_p) peut s'écrire dans le cas de cette terminaison bimoléculaire [13]:

$$R_p = k_p \left(\frac{R_a}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (\text{Éq.3})$$

Dans l'équation 3, les différents paramètres sont:

k_p : constante de vitesse de propagation,

k_t : constante de vitesse de terminaison.

- Monomoléculaire:



RÉFÉRENCES

- 1) a) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**; b) J.P. Fouassier, «Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods», Eds. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 1, 49; c) J.P. Fouassier, Photochemistry and UV Curing, Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, **2006**; d) J.P. Fouassier, X. Allonas, Basics and Applications of Photopolymerization Reactions; Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, **2010**.
- 2) S.P. Pappas, UV Curing: Science and Technology; Technology Marketing Corp.: Stamford, CT, **1978**.
- 3) K. Dietliker, J.V. Crivello in Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd Eds.; Vol. 3 in the series Chemistry & Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks & Paints (G. Bradley, Ed.), John Wiley and Sons/SITA Technology, London, **1998**, chapter II.
- 4) a) R.S. Davidson, Exploring the Science;Technology and Application of UV and EB Curing; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**; b) R. Schwalm, UV Coatings: Basics, Recent Developments, and New Applications; Elsevier, Oxford, UK, **2007**.
- 5) a) V. Krongauz, A. Trifunac, Photoresponsive Polymers, Eds.; Chapman and Hall: New York, **1994**; b) D.C. Neckers, UV and EB at the Millenium; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**; c) A. Reiser, Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists; Wiley: New York, NY, USA, **1989**.
- 6) J.P. Fouassier, J. Lalevée, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- 7) D.R. Randell, Ed., "Radiation Curing of Polymers", Roy. Soc. Chem. Londres, **1987**, 64, 116.
- 8) F. Mauguère-Guyonnet, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, **2004**.
- 9) D. Burget, C. Mallein, J.P. Fouassier, Polymer, **2004**, 45, 6561.
- 10) X. Allonas, C. Grotzinger, J. Lalevée, J.P. Fouassier, M. Visconti, Eur. Polym. J. **2001**, 37, 897.
- 11) D.J. Lougnot, *Techniques d'utilisation des photons*, Eds. J.C. André, A.B. Vannes, Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, **1992**, 245.
- 12) P. Ghosh, R. Ghosh, Eur. Polym. J. **1981**, 17, 545.

- 13) K. Dietliker, A compilation of photoinitiators commercially available for UV today, SITA Technology Ltd.: London, UK, **2002**.
- 14) J.F. Rabek, Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications; Wiley: Chichester, **1987**.
- 15) D.A. Bolon, K.K. Webb, J. Appl. Polym. Sci. **1978**, 22, 2543.
- 16) F.R. Wight, J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed. **1978**, 16, 121.
- 17) C.E. Hoyle, J.F. Kinstle, Ed. Radiation Curing of Polymeric Materials, J. Am. Chem. Soc. **1989**.
- 18) a) L. Gou, B. Opheim, A.B. Scranton, Photochemistry and UV curing: New trends, J.P. Fouassier, Ed., Research Signpost, Trivandrum, India, **2006**; b) C. Decker, Macromol. Chem. **1979**, 180, 2027.
- 19) K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Prog. Org. Coat. **2003**, 48, 101.
- 20) M. Awokola, W. Lenhard, H. Löffler, C. Flosbach, P. Frese, Prog. Org. Coat. **2002**, 44, 211.
- 21) a) M.K. Mishra, Y. Yagci, Handbook of Vinyl Polymers; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **2009**; b) N.S. Allen, Photochemistry and photophysics of polymer materials, USA: Wiley, **2010**.
- 22) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Macromolecules, **2013**, 46, 3761.
- 23) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Macromolecules, **2012**, 45, 8639.
- 24) J. Lalevée, N. Blanchard, M. El-Roz, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier, Macromolecules, **2008**, 41, 4180.
- 25) M. Pietrzak, A. Wrzyszczyński, J. Appl. Polym. Sci. **2011**, 122, 2604.
- 26) Ö. Karahan, D.K. Balta, N. Arsu, D. Avci, J. Photochem. Photobiol., A, **2014**, 274, 43.
- 27) J. Bai, Z. Shi, J. Appl. Polym. Sci. **2013**, 128, 1785.
- 28) K. Wang, S. Jiang, J. Liu, J. Nie, Q. Yu, Prog. Org. Coat. **2011**, 72, 517.
- 29) N. Zhang, M. Li, J. Nie, F. Sun, J Mater Chem. **2012**, 22, 9166.
- 30) J. Lalevée, M.A. Tehfe, F. Dumur, D. Gigmes, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, Macromol. Rapid Commun. **2013**, 34, 239.
- 31) G. Ullrich, D. Herzog, R. Liska, P. Burtscher, N. Moszner, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2004**, 42, 4948.

- 32) J. Jakubiak, X. Allonas, J.P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L.A. Linden, J.F. Rabek, *Polymer*, **2003**, 44, 5219.
- 33) M. Tozuka, T. Igarashi, T. Sakurai. *Polym. J.* **2009**, 41, 709.
- 34) G.K. Pullen, N.S. Allen, M. Edge, I. Weddell, R. Swart, F. Catalina, S. Navaratnam, *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 943.
- 35) N.S. Allen, G. Pullen, M. Shah, M. Edge, I. Weddell, R. Swart, F. Catalina, *Polymer*, **1995**, 36, 4665.
- 36) M.V. Encinas, C. Majmud, E.A. Lissi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, 28, 2465.
- 37) A. Ledwith, G. Ndaalio, A.R. Taylor, *Macromolecules*, **1975**, 8, 1.
- 38) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, L. Vidal, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2014**, 47, 26.
- 39) M.A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.P. Fouassier, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 198.
- 40) M.A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4454.
- 41) M.A. Tehfe, F. Dumur, E. Contal, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *J. Polym Chem.* **2013**, 4, 1625.
- 42) S. Telitel, J. Lalevée, N. Blanchard, T. Kavalli, M.A. Tehfe, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *Macromolecules*; **2012**, 45, 6864.
- 43) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem*, **2013**, 4, 3866.
- 44) M.A. Tehfe, F. Dumur, P. Xiao, M. Delgove, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 382.
- 45) M.A. Tehfe, F. Dumur, E. Contal, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2189.
- 46) M.A. Tehfe, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4234.
- 47) P. Xiao, F. Dumur, M. Frigoli, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym Chem.* **2013**, 4, 5440.
- 48) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2014**, 47, 601.

- 49) P. Xiao, F. Dumur, M. Frigoli, B. Graff, F. Morlet-Savary, G. Wantz, H. Bock, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Eur. Polym. J.* **2014**, 53, 215.
- 50) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1052.
- 51) P. Xiao, M. Frigoli, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2014**, 47, 106.
- 52) P. Xiao, W. Hong, Y. Li, F. Dumur, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 2293.
- 53) Xiao P., Hong W., Li Y., Dumur F., Graff B., Fouassier J.P., Gigmes D., Lalevée J., *Polymer.*, **2014**, 55, 746.
- 54) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2013**, 46, 6744.
- 55) K. Kawamura, C. Ley, J. Schmitt, M. Barnet, X. Allonas, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 4325.
- 56) K. Kawamura, J. Schmitt, M. Barnet, H. Salmi, C. Ley, X. Allonas, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12853.
- 57) M.A. Tehfe, F. Dumur, N. Vilà, B. Graff, C.R. Mayer, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromol. Rapid. Commun.* **2013**, 34, 1104.
- 58) J.P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget, *Prog. Org. Coat.* **2003**, 47, 16.
- 59) K. Koseki, S. Miyaguchi, T. Yamaoka, E. Yamada, Y. Goto, *Nippon Kagaku Kaishi.* **1985**, 1, 119.
- 60) N.S. Allen, *Photopolymerization and photoimaging science and technology* Elsevier Applied Science, Barking, **1989**.
- 61) M. Bouchy, J.C. André, *Techniques d'utilisation des photons*, Eds. J.C. André, A.B. Vannes, Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, **1992**, 67.
- 62) E.W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1013.
- 63) Z. Gomurashvili, J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1187.
- 64) Z. Gomurashvili, J.V. Crivello, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2133.
- 65) J.V. Crivello, F. Jiang, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4858.
- 66) M. Sangermano, G. Malucelli, A. Priola, S. Lengvinaite, J. Simokaitiene, J.V. Grazulevicius, *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 475.
- 67) Y. Yagci, J. Borbely, W. Schnabel, *Eur. Polym. J.* **1989**, 25, 129.
- 68) R. West, A.R. Wolff, D.J. Peterson, *J. Radiat. Curing*, **1986**, 13, 35.

- 69) I. Kminek, Y. Yagci, W. Schnabel, Polym. Bull. **1992**, 29, 277.
- 70) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, Polym. Chem. **2013**, 4, 2313.
- 71) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J. Lalevée, Macromolecules, **2013**, 46,7661.
- 72) F. Sun, N. Zhang, J. Nie, H. Du, J. Mater. Chem. **2011**, 21, 17290.
- 73) G. Yilmaz, B. Aydogan, G. Temel, N. Arsu, N. Moszner, Y. Yagci, Macromolecules, **2010**, 43, 4520.
- 74) G. Yilmaz, S. Beyazit, Y. Yagci, J. Polym. Sci., A: Polym Chem. **2011**, 49, 1591.
- 75) D. Tunc, Y. Yagci, Polym. Chem. **2011**, 2, 2557.
- 76) D.K. Balta, G. Temel, G. Goksu, N. Ocal, N. Arsu, Macromolecules, **2011**, 45, 119.
- 77) H. Tar, D.S. Esen, M. Aydin, C. Ley, N. Arsu, X. Allonas, Macromolecules, **2013**, 46, 3266.
- 78) S.K. Doğruyol, Z. Doğruyol, N. Arsu, J. Lumin. **2013**, 138, 98.
- 79) S.K. Doğruyol, Z. Doğruyol, N. Arsu, J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. **2011**, 49, 4037.

CHAPITRE II : LA PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE

1. INTRODUCTION :

Bien que la majorité des applications industrielles soient associées à des polymérisations radicalaires, le mode cationique est aussi un processus industriel important largement utilisé dans différentes applications comme: les revêtements, les encres, les adhésifs... Ce processus de polymérisation cationique (amorcée par voie thermique et/ou photochimique) a connu de très grands développements ces dernières années [1,2].

La réaction de photoamorçage de la polymérisation cationique se fait généralement grâce à des sels d'onium [3], tels que le sel de diaryliodonium (SI) ou le sel de triarylsulfonium qui sont bien connus comme des photoamorçeurs cationiques très efficaces. Leur structure générale est donnée dans le **Schéma 1**. Ces derniers sont importants du fait de leur grande stabilité thermique, leur solubilité dans la plupart des monomères cationiques, et leur efficacité élevée pour générer des espèces réactives durant la photolyse. Ils ont été largement étudiés dans la littérature [4-6]. D'autres photoamorçeurs cationiques ont aussi été développés même si leur utilisation reste faible [7-8] : nous pouvons citer les sels de ferrocénium qui seront étudiés dans la **partie V** de cette thèse.

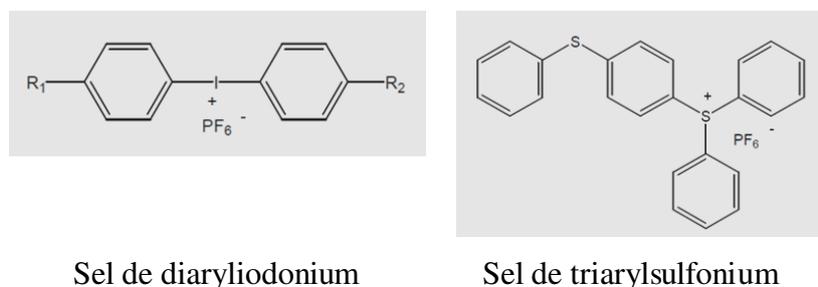


Schéma 1.

La photopolymérisation cationique présente l'avantage de ne pas être sensible à l'oxygène de l'air. En effet, les carbocations ne réagissent pas avec O₂ et ne se recombine pas. Cette polymérisation présente donc un caractère vivant après l'arrêt de l'irradiation. Une fois la réaction amorcée, elle pourrait se poursuivre jusqu'à consommation totale du monomère. Cependant, des impuretés ou des composés nucléophiles présents dans le milieu sont responsables, en pratique, d'une terminaison précoce. Par ailleurs, ce type de polymérisation

permet souvent d'obtenir une meilleure adhésion sur le support recouvert par la résine que les polymérisations radicalaires.

Généralement, l'utilisation des sels de diaryliodonium est limitée en raison de leur faible absorption dans le domaine de longueur d'onde d'émission des lampes usuelles. Ces composés sont caractérisés par des bandes d'absorption dans la région UV (200-320 nm) [9-12,13a].

Cependant, durant ces dernières années, l'intérêt des chercheurs s'est dirigé vers l'élaboration de nouvelles stratégies pour rendre ces photoamorceurs sensibles à des longueurs d'onde UV (320 - 380 nm) et proche visible. Plusieurs stratégies ont été employées pour améliorer la performance des ces photoamorceurs. Ce décalage peut être ajusté sans additifs mais en introduisant des chromophores supplémentaires à la structure du sel d'onium [14-15]. Malgré les efforts déployés, la modification chimique des sels d'iodonium (SI) n'a pas réellement abouti [13,16]. Une autre approche est de coupler ces amorceurs à des photosensibilisateurs (PS) présentant une sensibilité spectrale plus étendue.

Ces composés appelés photosensibilisateurs (PS) peuvent permettre la décomposition des sels d'iodonium par trois façons différentes (**Schéma 2**) :

- (i) oxydation des radicaux libres par les sels d'onium (aussi appelée polymérisation cationique sensibilisée par les radicaux) [17-18, 29b],
- (ii) transfert d'électron entre sensibilisateur photoexcité et sel d'onium [19-25],
- (iii) excitation de complexe de transfert de charge des sels d'onium [26-27] par un mécanisme de transfert d'énergie.

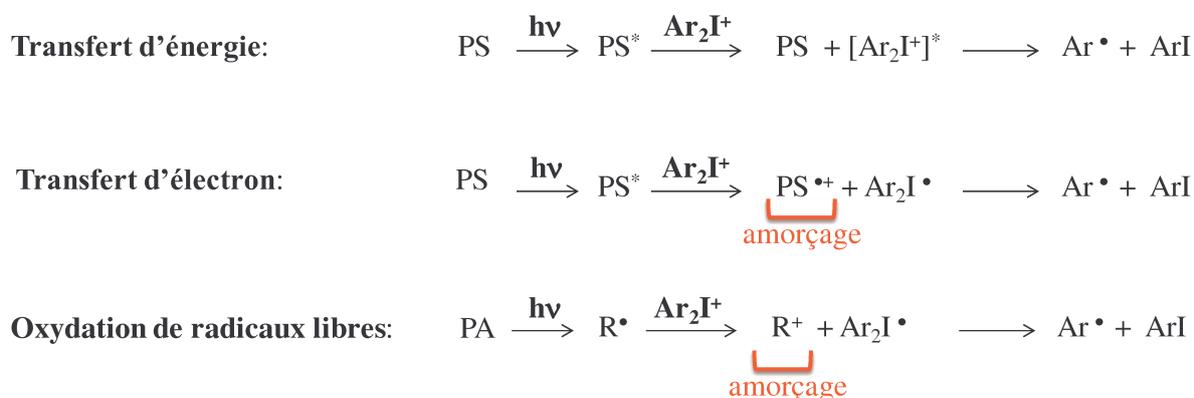


Schéma 2 : Processus de sensibilisation d'un sel de diaryliodonium.

La photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux est appelée Free-Radical-Promoted Cationic Polymerization (**FRPCP**) en littérature anglo-saxonne. C'est un processus élégant et assez flexible pour étendre la sensibilité spectrale. Ce mode de sensibilisation consiste l'utilisation de photoamorceurs radicalaires classiques [28,29a]. Ces systèmes forment des radicaux sous irradiation lumineuse. Ces derniers se font alors oxyder par les sels d'iodonium pour générer un cation dans le milieu qui sera l'espèce amorçante.

Des applications de ce mode se sont révélées intéressantes. Le changement de photoamorceur (**PA**) permet de changer le type de radicaux formés ainsi que le spectre d'absorption du système amorceur. Ceci a été déjà réalisé par l'utilisation des benzoïnes éthers, des phosphines oxydes, ou de différents colorants comme **PA**. La nature des radicaux formés par coupure (**Type I**) ou par arrachement d'hydrogène (**Type II**) est cruciale pour obtenir une bonne efficacité de polymérisation. La recherche de nouveaux systèmes est actuellement un sujet de préoccupation majeur afin d'obtenir des systèmes très efficaces [2, 28-38].

Ce processus de sensibilisation peut être prometteur pour l'élaboration de systèmes sous lumière visible [39]. Cependant, le principal inconvénient de ce processus est sa sensibilité envers l'oxygène [28,33-34,36] de part l'existence de radicaux primaires dans le milieu réactionnel (ou plus généralement n'importe quel inhibiteur de radicaux, **Schéma 3**). En effet, l'addition des radicaux libres sur l'oxygène (processus de peroxydation) est souvent efficace avec des constantes de vitesse proches de la constante de vitesse de diffusion [40]. Pour cette raison, ce type particulier de photopolymérisation cationique, qui normalement, et contrairement à une polymérisation radicalaire, présente un grand intérêt de ne pas être inhibée par l'oxygène, est sensiblement ralentie sous air [30,34,36,39].

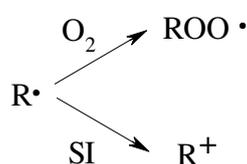


Schéma 3.

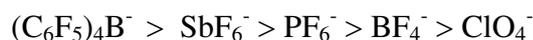
Il a été montré récemment que l'efficacité en **FRPCP** dans les systèmes amorceurs /**SI** diminue d'une façon dramatique sous air [30].

2. LES PHOTOAMORCEURS CATIONIQUES :

Le processus de photopolymérisation par voie cationique fait généralement intervenir deux classes de photoamorceurs: les sels d'onium et les complexes organométalliques.

2.1. Les sels d'onium:

Les sels d'onium les plus utilisés sont les sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium. Ces derniers génèrent des acides de Brönsted [14,41] durant leur photolyse. Ils sont constitués d'un cation relié à plusieurs groupements aromatiques et d'un contre-ion. La partie cationique absorbe le rayonnement UV, la partie anionique quant à elle, détermine la force de l'acide formé et par conséquent la vitesse d'amorçage [9]. En effet, plus la nucléophilie de l'anion est faible et plus la paire d'ion formée entre le polymère en croissance et l'anion sera à l'état d'ions dissociés, permettant ainsi des vitesses de propagation élevées. Les différents contre-ions utilisés dans les photoamorceurs cationiques peuvent être classés selon leur réactivité [42]:



2.2. Les complexes organométalliques :

Les complexes organométalliques, et plus particulièrement les sels de ferrocénium [43-44] ont été développés par la société BASF afin d'absorber à la fois les rayonnements ultraviolet et visible. Ces sels correspondent aux photoamorceurs libérant des acides de Lewis.

3. LES RÉSINES PHOTOPOLYMÉRISABLES :

Les monomères les plus connus pour ce type de polymérisation sont les époxydes et les éthers vinyliques (Schéma 4). Ces derniers sont parmi les monomères les plus réactifs [30,45]. Il faut aussi noter que la polymérisation cationique des éthers vinyliques est généralement plus rapide que celle des époxydes [30].

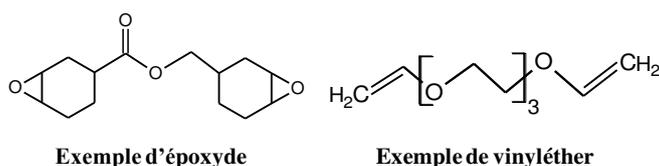


Schéma 4.

Il existe également de nombreux oligomères à structure polyuréthane, polyéther, polyester, ou polysiloxane qui portent des fonctions époxydes ou éther vinyliques [46,47]. Les propriétés physico-chimiques du polymère réticulé obtenu dépendent principalement de la structure chimique et de la longueur de la chaîne interpont.

4. MÉCANISME DE LA PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE :

Les photoamorceurs cationiques peuvent générer des acides lors d'une photolyse. Ces acides sont capables d'amorcer la polymérisation cationique des monomères qui ne polymérisent pas par voie radicalaire (époxydes,...).

Quel que soit le sel d'onium utilisé, le mécanisme est identique. Un exemple de réaction de photopolymérisation par voie cationique dans le cas d'un époxyde est donné ci-dessous:

4.1. Amorçage et propagation :

En présence de donneur d'hydrogène, les photoamorceurs cationique (X^+Y^-), sous l'effet d'une irradiation UV, forment un acide de Brönsted (**Figure 1**).



Figure 1 : Réaction de photolyse de photoamorceur cationique.

En captant les acides de Brönsted généré par la photolyse, les cycles époxydes s'ouvrent et induisent la réaction de polymérisation qui conduit à la formation de polyéther (**Figure 2**).

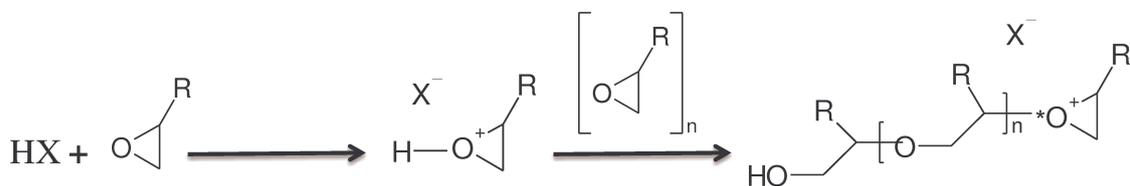


Figure 2 : Mécanisme d'amorçage et de propagation d'une réaction cationique.

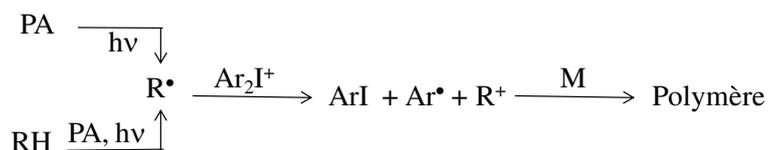
Contrairement à la polymérisation radicalaire, l'oxygène n'a pas de rôle inhibiteur dans le processus de polymérisation cationique. Une telle caractéristique permet d'avoir des films secs polymérisés sous air. En revanche, ce type de réaction reste très sensible à la

présence de nucléophiles comme l'eau qui peut stopper la réaction de propagation formant alors des polyols.

4.2. Terminaison :

Deux espèces cationiques ne pourront pas se recombinaer, les terminaisons ont donc principalement lieu par interactions avec des impuretés nucléophiles ou par réaction de transfert.

Le cas de l'utilisation de méthodes de sensibilisation décrites précédemment (en particulier **FRPCP**) est donné dans le **Schéma 5**. Dans ce cas **R⁺** est l'espèce amorçante [48]. Ceci permet alors de s'adapter à la plupart des conditions d'amorçage (irradiation et source lumineuse).



RH: Donneur d'hydrogène; PA: Photoamorceur; M: Monomère cationique.

Schéma 5 : Mécanisme de la photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (**FRPCP**).

La recherche des photoamorceurs cationiques plus efficaces et moins sensibles à l'oxygène ou générant des radicaux oxydables a été l'un des objectifs principaux de cette thèse.

RÉFÉRENCES

- 1) Y. Yagci, I. Reetz, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1485.
- 2) Y. Bi, D.C. Neckers, *Macromolecules*, **1994**, 27, 3683.
- 3) J.V. Crivello, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 62, 1.
- 4) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1307.
- 5) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci., Part A : Polym.Chem.* **1978**, 16, 2441.
- 6) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1979**, 17, 977.
- 7) Y. Yagci, W. Schnabel, *Macromol. Symp.* **1994**, 85, 115.
- 8) K. Meier, H.J. Zweifei, *J. Radiat. Curing*, **1986**, 13, 26.
- 9) J.P. Fouassier, *Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications*, Munich: Hanser, **1995**.
- 10) J.P. Fouassier, «Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods», Eds. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 1, 49.
- 11) J.P. Fouassier, *Photochemistry and UV Curing*, Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, **2006**.
- 12) J.V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**.
- 13) a) J.V. Crivello, *Ring-Opening Polymerization; Mechanisms; Catalysis; Structures; Utility*, in Brunelle, D.J., Ed.; Hanser: Munich, **1993**; b) J.V. Crivello, J.L. Lee, *Macromolecules*, **1981**, 14, 1141.
- 14) J.P. Fouassier, D. Burr, J.V. Crivello, *Macromol. Sci, Pure and Appl. Chem.* **1994**, 31, 677.
- 15) T. Takata, K. Takuma, T. Endo, *Macromol. Rapid Commun.* **1993**, 14, 203.
- 16) a) C. Chatgililoglu, A. Guerrini, M. Lucarini, G.F. Pedulli, P. Carrozza, G. Da Roit, V. Borzatta, V. Lucchini, *Organometallics*, **1998**, 17, 2169; b) A.B. Zaborovskiy, D.S. Lutsyk, R.E. Prystansky, V.I. Kopylets, V.I. Timokhin, C. Chatgililoglu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2912.
- 17) F.A.M. Abdulrasoul, A. Ledwith, Y. Yagci, *Polymer*, **1978**, 19, 1219.
- 18) Y. Yagci, W. Schnabel, *Macromol. Symp.* **1992**, 60, 133.
- 19) J.V. Crivello, U. Bulut, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2005**, 43, 5217.
- 20) D. Dossow, Q.Q. Zhu, G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel, *Polymer*, **1996**, 37, 2821.
- 21) Y.H. Chen, T. Yamamura, K. Igarashi, *J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem.* **2000**, 38, 90.

- 22) E.W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1995**, 33, 247.
- 23) E.W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1013.
- 24) M.R. Rodrigues, M.G. Neumann, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2776.
- 25) Y. Yagci, W. Schnabel, A. Wilpert, J. Bendig, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 287.
- 26) G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel, *Polymer*, **1994**, 35, 2428.
- 27) G. Hizal, S.E. Emiroglu, Y. Yagci, *Polym. Int.* **1998**, 47, 391.
- 28) J. Lalevée, A. Dirani, M. El-Roz, X. Allonas, J.P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2008**, 46, 3042.
- 29) a) A. Ledwith, *Polymer*, **1978**, 19, 1217; b) C. Dursun, M. Degirmenci, Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro, *Polymer*, **2003**, 44, 7389; c) Y. Yagci, I. Kminek, W. Schnabel, *Polymer*, **1993**, 34, 426.
- 30) J.V. Crivello, M. Sangermano, *J. Polym. Sci., Part A: Chem.* **2001**, 39, 343.
- 31) N. Arsu, G. Hizai, Y. Yagci, *Macromol. Rep.* **1995**, 1257.
- 32) Y.Y. Durmaz, N. Moszner, Y. Yagci, *Macromolecules*, **2007**, 41, 6714.
- 33) J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 866.
- 34) J.V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2009**, 46, 474.
- 35) M. Degirmenci, A. Onen, Y. Yagci, S.P. Pappas, *Polym. Bull.* **2001**, 46, 443.
- 36) J. Lalevée, N. Blanchard, M. El-Roz, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2008**, 41, 4180.
- 37) B. Aydogan, G. Gacal, A. Yildirim, N. Yonet, Y. Yuksel, Y. Yagci. In *Photochemistry and UV Curing*, J.P. Fouassier, Ed., Research signpost: Trivandrum, India, **2006**, 187.
- 38) J. Lalevée, M. El-Roz, A. Dirani, X. Allonas, J.P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2008.
- 39) M. El-Roz, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, X. Allonas, J.P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 7369.
- 40) a) K.U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 1; b) E. Font-Sanchis, C. Aliaga, E.V. Bejan, R. Cornejo, J.C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3199.
- 41) J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 4241.
- 42) J.V. Crivello, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **1999**, 151, 8.
- 43) N.S. Allen, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1996**, 100, 101.

- 44) T. Wang, L.J. Ma, P.Y. Wan, J.P. Liu, F. Wang, J. Photochem. Photobiol.,A, **2004**, 163, 77.
- 45) C.C. Chappelow, C.S. Pinzino, M.D. Power, A.J. Holder, J.A. Morill, L. Jeang, J.D. Eick, J. Appl. Polym. Sci. **2002**, 86, 314.
- 46) C. Decker, Prog. Polym. Sci. **1996**, 21, 593.
- 47) C. Decker, Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaire, chap III, polymérisation amorcée par voie photochimique, première édition, **2000**, 11.
- 48) I. Reetz, V. Bacak, Y. Yagci, Macromol. Chem. Phys. **1997**, 198, 19.

CHAPITRE III : LES SYSTÈMES HYBRIDES : ACCÈS AUX RÉSEAUX INTERPÉNÉTRÉS DE POLYMÈRES (RIP)

1. INTRODUCTION :

L'association de deux photoamorceurs (un radicalaire et un cationique) a été très largement exploitée pour la photopolymérisation en une seule étape de mélanges de deux monomères (radicalaire/cationique) [1-4] tels que le système acrylate/époxyde. Cette méthodologie a permis de synthétiser de nombreux matériaux hybrides organiques-organiques au sein desquels les deux polymères étaient enchevêtrés. Les réactions ioniques n'étant pas affectées par l'oxygène de l'air et les systèmes radicalaires n'étant pas affectés par l'eau, les systèmes hybrides fournissent souvent des formulations photopolymérisables qui peuvent être durcies dans des conditions atmosphériques ambiantes. Les systèmes hybrides combinent les avantages des deux modes de polymérisation.

Le but d'une telle synthèse est de combiner au sein d'un même matériau, les propriétés spécifiques de chaque polymère et de pallier certaines limitations que pourraient présenter chacune des composantes prises séparément. Cette technique a été employée ces dernières années pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique. Les propriétés physiques de mélanges de polymères dépendent beaucoup des propriétés des polymères constitutifs. Les réseaux interpénétrés de polymères (**RIP**) sont une nouvelle classe de mélanges de polymères composés de polymères réticulés. Ils sont des mélanges de deux réseaux réticulés [5]. Dans ce cas, la miscibilité des polymères est forcée par la présence d'enchevêtrements entre les deux réseaux, contrairement aux mélanges physiques classiques.

Comme c'est souvent le cas en chimie macromoléculaire, les **RIP** ont été élaborés avant la compréhension de leurs morphologies. Le premier exemple de **RIP** remonte au début du XX^{ème} siècle avec Aylsworth [6], le produit synthétisé fut alors utilisé comme support d'enregistrement pour le phonographe d'Edison. Il a fallu attendre 1960 pour que le terme de "réseaux interpénétrés" apparaisse avec l'étude de l'homo-réseau interpénétré (homo-**RIP**) à base de polystyrène [7]. Un bon exemple de synergie pouvant avoir lieu lors de la synthèse de **RIP** a été reporté en 2007 par Crivello et al. : la chaleur libérée par la photopolymérisation radicalaire rapide a permis une accélération de la réaction cationique [8]. De la même façon,

Sangermano et al. ont synthétisé des revêtements à base de **RIP** caractérisés par un retrait plus faible et une meilleure adhésion par rapport aux photopolymères individuels [9]. Ces systèmes hybrides radicalaire/cationique ont trouvé de nombreuses applications dans des domaines tels que les encres photopolymérisables [10,11], les résines dentaires [12], les adhésifs ou encore la stéréolithographie [13].

2. DÉFINITION :

Un réseau interpénétré de polymère (**RIP**) ou "**Interpenetrated Polymer Network**" (**IPN**) en littérature anglo-saxonne peut être synthétisé rapidement par photopolymérisation d'un mélange de monomères multifonctionnels. Dans le cas de monomères polymérisant par des mécanismes différents, par exemple par voie radicalaire pour l'acrylate et par voie cationique pour l'époxyde, on obtient, après irradiation, deux réseaux interpénétrés de polymères présentant des propriétés très contrastées. Le principal intérêt de ces systèmes hybrides réside dans la possibilité de combiner en un seul matériau les principales caractéristiques des deux réseaux, en associant par exemple, le caractère flexible du polyacrylate et la rigidité du polyéther. On obtient alors un matériau qui peut être à la fois dur et flexible.

Plusieurs types de **RIP** peuvent être distingués [14]: **RIP** séquentiels, réseaux interpénétrés simultanés, **RIP** latex, **RIP** gradient, **RIP** thermoplastique et semi **RIP**.

3. MÉTHODES DE SYNTHÈSE :

Plusieurs méthodes de synthèse des **RIP** sont envisageables, le seul impératif étant qu'aucune interférence n'existe entre les deux mécanismes de réticulation pour obtenir une architecture finale contrôlée. Deux principales méthodes se distinguent :

3.1. Synthèse séquencée :

Un premier réseau est d'abord préparé (**Figure 1**). Il est ensuite gonflé par un précurseur du second réseau dont la formation est ensuite déclenchée au sein du premier réseau.

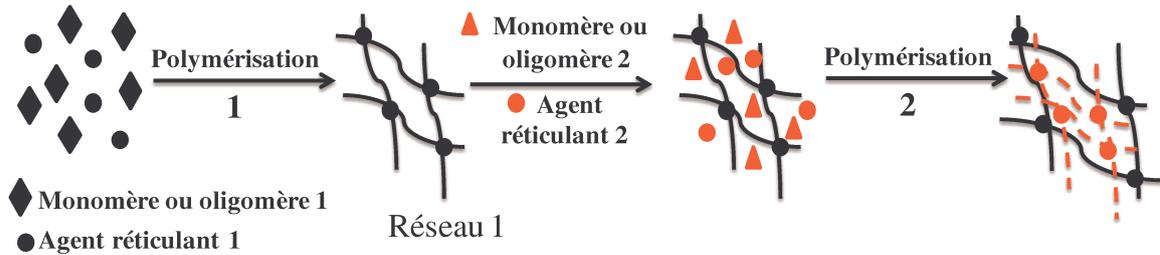


Figure 1 : Synthèse de **RIP** par la méthode séquentielle.

3.2. Synthèse In-situ :

Dans ce cas précis, les précurseurs des deux réseaux sont initialement mélangés et les réactions de polymérisation/réticulation conduisant à leur formation peuvent être déclenchées simultanément (**Figure 2**).

Les mécanismes de formation des deux réseaux doivent être différents, afin d'éviter de former un réseau de copolymère ou co-réseau.[15].

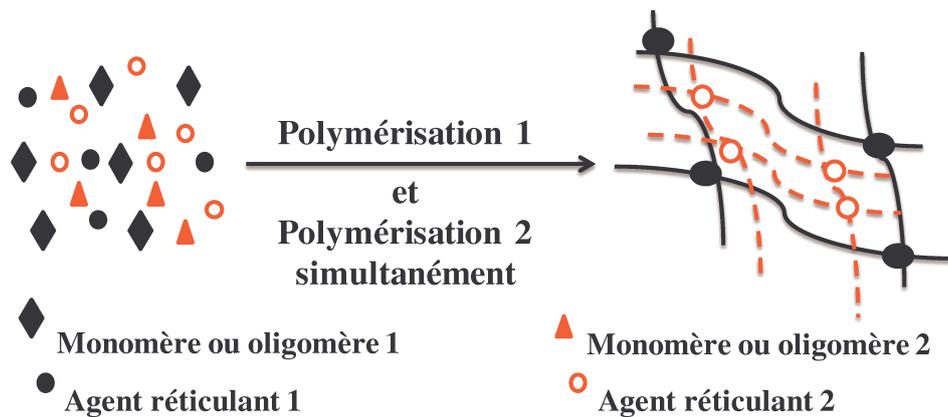


Figure 2 : Synthèse de **RIP** par la méthode in situ.

Lorsque les formations des deux réseaux ont lieu plus ou moins en même temps, donc selon des réactions de polymérisation de natures différentes, la synthèse des **RIP** est appelée in situ simultanée. Suivant l'ordre dans lequel les réseaux sont synthétisés dans le **RIP**, la morphologie finale du matériau peut être très différente. **La synthèse in situ simultanée de réseaux interpénétrés de polymères est au centre de notre attention lors de ce travail.** Elle est en effet beaucoup plus simple à mettre en œuvre que la méthode séquentielle.

4. CARACTÉRISATIONS DES RIP :

a) *Transparence :*

La transparence est un test très simple, mais de portée limitée, qui renseigne sur l'interpénétration des réseaux interpénétrés puisqu'une observation visuelle suffit. En effet, l'opacité est révélatrice de la présence d'hétérogénéité dans le matériau, dans la mesure où elle traduit la diffusion du rayonnement visible par les domaines de taille supérieure à 100-400 nm.

b) *L'analyse thermique :*

Les changements d'état des polymères, comme ceux de tout autre composé chimique, sont des processus endothermiques (par ex. fusion) ou exothermiques (par ex. cristallisation). Ces échanges thermiques peuvent être mesurés par analyse enthalpique différentielle (**DSC**). Les températures de transition vitreuses (**T_g**), de cristallisation et de fusion des matériaux peuvent aussi être déterminées par cette méthode d'analyse.

Dans le cas où le degré d'interpénétration des deux réseaux n'est pas important, et les deux réseaux sont répartis dans deux phases riches chacun en l'un des deux réseaux. Dans ce cas, deux températures de transitions vitreuses (**T_g**) correspondant à chacun des réseaux pris individuellement sont détectées. Le matériau est dit biphasique. Par contre, si le degré d'interpénétration des deux réseaux est important, une seule température de transition vitreuse est détectée à une température intermédiaire entre celle de deux **T_g** des réseaux combinés et le **RIP** est dit homogène.

c) *Analyse thermomécanique (DMA) :*

L'analyse thermomécanique dynamique (**DMA**) est communément utilisée pour mettre en évidence la présence de différentes phases dans les **RIP**. Cette analyse apporte des informations sur l'influence de l'arrangement des phases entre elles.

d) *Densité :*

La densité des réseaux interpénétrés de polymère renseigne sur les éventuelles interactions (par ex. les liaisons hydrogènes) qui s'établissent entre les deux réseaux.

e) Indice de réfraction :

Les indices de réfraction des **RIP** peuvent être mesurés. Comme pour la densité, la comparaison entre les valeurs des indices de réfraction mesurés et calculés à partir de l'équation de Lorentz-Lorentz renseigne sur les interactions qui existent entre les deux réseaux au sein de l'architecture des **RIP** [16].

f) Étude de gonflement :

L'étude de gonflement est l'une des propriétés mécaniques des **RIP**. L'exploitation des résultats de gonflement permet d'obtenir des informations très utiles pour la compréhension des interactions polymère/solvant (solubilité, paramètre d'interaction, diagrammes de phases).

5. Travaux sur les RIP :

Malgré que le domaine d'investigation des **RIP** soit assez récent par rapport à celui des mélanges de polymères et de polymères greffés, la littérature indique que les **RIP** ont déjà été utilisés à plusieurs reprises, un bref sommaire est donné dans le tableau ci-dessus.

Tableau 1 : Les premiers brevets sur les RIP.

N°	Polymère 1	Polymère 2	Application	Inventeur
1	Phénol-formaldéhyde	Caoutchouc naturel	Durcir les disques de phonographe	J.W. Aylsworth [6]
2	Caoutchouc naturel	PVC	Matières plastiques	H. Hopff [17]
3	Poly (Méthyl-méthacrylate)	PMMA	Lisser les plastiques apprêtés	J. J. P. Staudinger et H. M. Hutchinson [18]
4	Réseaux chargés positivement	Réseaux chargés négativement	Résines d'échange ionique	G. S. Solt [19]

D'une manière intéressante, de nombreuses combinaisons de résines photopolymérisables ionique/radicalaire sont possibles. Une grande variété de combinaison introduit une grande richesse de matériaux finaux pouvant être obtenus. Ceux qui ont été

étudiés comprennent des systèmes hybrides pour les monomères époxyde/acrylate [17,20-22], vinyle éther/méthacrylate [3], systèmes ternaires thiols/époxy/méthacrylate [23], et les systèmes thiol-ène/isocyanate [24-26]. Parmi ces rapports, certains ont été limités à des informations cinétiques, alors que les autres ont montré des propriétés physiques et mécaniques dépendant des formulations du départ.

6. APPLICATIONS :

Les mélanges de polymères sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie moderne. En effet, ils représentent l'un des secteurs le plus en croissance dans la science des matériaux.

Par exemple, la finition du bois emploie la technologie des réseaux interpénétrés de polymères pour fournir la transparence, la protection et une application beaucoup plus facile dans un enduit porté par l'eau. Cette formule est conçue pour assurer une protection maximale contre le soleil, l'eau et les produits chimiques.

Ces systèmes **RIP**, très utilisés en mode thermique, ont fait l'objet de peu de travaux en mode photochimique.

Le photoamorçage dans les systèmes hybrides est unique, car il nécessite un système amorceur capable de générer simultanément deux types d'espèces actives amorçantes : les radicaux libres et les cations [26-29].

Le développement de tels systèmes amorçants est un vrai challenge scientifique mais aussi technologique qui a été au cœur de cette thèse.

RÉFÉRENCES

- 1) Y. Cai, J.L.P. Jessop, *Polymer*, **2006**, 47, 6560.
- 2) Y. Cai, J.L.P. Jessop, *Polymer*, **2009**, 50, 5409.
- 3) Y. Lin, J.W. Stansbury, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 195.
- 4) Y. Lin, J.W. Stansbury, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 1985.
- 5) D. Klempner, L.H. Sperling, L.A. Utracki, in *Interpenetrating polymer networks*, Adv. Chem. Ser. 239, ACS. Washington, DC, **1994**.
- 6) J.W. Aylsworth, US Patent 1, **1914**, 111, 254.
- 7) J.R. Millar, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1311.
- 8) J.V. Crivello, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 3759.
- 9) M. Sangermano, W. Carbonaro, G. Malucelli, A. Priola, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293, 515.
- 10) S. Madhusoodhanan, D.S. Nagvekar, Hexion Specialty Chemicals Inc, USA; WO 2, 008, 045, 480, **2008**.
- 11) D.S. Nagvekar, Hexion Specialty Chemicals Inc, USA, WO 2, 008, 002, 543, **2008**,
- 12) J.D. Oxman, M.C. Trom, D.W. Jacobs, Minnesota Mining and Manufacturing Company USA, WO patent 9, 962, 460, **1999**.
- 13) J.A. Lawton, C.P. Chawla, DSM Desotech Inc; USA, US patent 2, 005, 158, 660, **2005**.
- 14) L.H. Sperling, *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol 5, Ed., J.C. Salamone, CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **1996**.
- 15) S.N. Derrough, C. Rouf, J.M. Widmaier, G.C. Meyer, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 1183.
- 16) D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd ed. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, **1990**.
- 17) H. Hopff, *Ger. Pat.* **1935**, 623, 351.
- 18) J.J.P. Staudinger, H.M. Hutchinson, *U.S. Pat.* 2, **1951**, 539, 377.
- 19) G.S. Solt, *Br. Pat.* **1955**, 728, 508. 1234159
- 20) Y. He, M. Xiao, F. Wu, J. Nie, *Polym. Int.* **2007**, 56, 1292.
- 21) R. Acosta Ortiz, M. Sangermano, R. Bongiovanni, A.E. Garcia Valdez, L.B. Duarte, I.P. Saucedo, A. Priola, *Prog. Org. Coat.* **2006**, 57, 159.
- 22) C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, *Polymer*, **2001**, 42, 5531.
- 23) J.A. Carioscia, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, *Polymer*, **2007**, 48, 1526.

- 24) A.F. Senyurt, H. Wei, C.E. Hoyle, S.G. Piland, T.E. Gould, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4901.
- 25) H. Matsushima, J. Shin, C.N. Bowman, C.E. Hoyle, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 3255.
- 26) J. Shin, H. Matsushima, C.M. Comer, C.N. Bowman, C.E. Hoyle, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2616.
- 27) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1307.
- 28) S. Peeters, In *Overview of dual-cure and hybrid-cure systems in radiation curing*. Section Title: *Chemistry of Synthetic High Polymers*, **1993**, 3, 177.
- 29) C. Dursun, M. Degirmenci, Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro, *Polymer*. **2003**, 44, 7389.

Partie II

*Nouveaux
photoamorceurs à base
de colorants pour la
photopolymérisation
radicalaire et/ou
cationique*

SOMMAIRE

Sommaire.....56

Partie II: Nouveaux photoamorceurs à base de colorants pour la photopolymérisation radicalaire et/ou cationique58

Chapitre I: De nouveaux colorants push-pull à base de malonate et malonitrile comme photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire et cationique.....61

1. Introduction..... 61

2. Les colorants de type malonate et de type malonitrile étudiés 62

3. La réactivité des colorants push-pull..... 62

4. Colorants à base de malonate et malonitrile comme nouvelles structures pour amorcer une polymérisation..... 64

5. Application du système 3/Iod/NVK pour la réduction du sel d'argent..... 66

6. Conclusion..... 66

Chapitre II: De nouveaux colorants push-pull dérivés de cétone de Michler pour la polymérisation radicalaire et cationique sous lumière visible.....77

1. Introduction..... 77

2. Molécules étudiées..... 78

3. Efficacité en polymérisation cationique du système colorant/Iod/NVK..... 79

Partie II

Nouveaux photoamorceurs à base de colorants pour la polymérisation radicalaire et/ou cationique

4. Efficacité en polymérisation radicalaire du système colorant/MDEA/R-Cl	79
5. Mécanismes réactionnels	80
6. Conclusion.....	81

Chapitre III: Nouveaux amorceurs basés sur une structure polyène pour la polymérisation de vinyléthers..... 91

1. Introduction.....	91
2. Les composés étudiés	92
3. Les nouveaux colorants dans les systèmes photopolymérisables	93
4. Mécanismes réactionnels	95
5. Conclusion.....	96

Chapitre IV: De nouveaux colorants basés sur des structures polyaromatiques pour la polymérisation radicalaire sous irradiation visible..... 107

1. Introduction.....	107
2. Les composés étudiés	108
3. Activité en photopolymérisation des systèmes amorceurs	108
4. Mécanismes réactionnels	110
5. Conclusion.....	112

PARTIE II : NOUVEAUX PHOTOAMORCEURS À BASE DE COLORANTS POUR LA PHOTOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE ET/OU CATIONIQUE

Le développement de nouveaux colorants utilisables comme photoamorceurs (**PA**) dans les systèmes de photo-amorçage de polymérisation sous irradiation en lumière visible douce (par exemple, les lampes halogènes ou les ampoules fluorescentes, les diodes électroluminescentes LED, la lumière du soleil, etc.) est un défi permanent. Ce challenge attire une grande attention dans divers domaines allant du durcissement par rayonnement, les technologies optiques, la science des matériaux, ou le domaine de la microélectronique [1-6]. Bien que des exemples pour la polymérisation radicalaire induite par la lumière visible sont bien connus, les tentatives de développement des systèmes photoamorceurs réellement efficaces pour les polymérisations cationiques sont beaucoup plus limitées. Même si la photopolymérisation radicalaire (**FRP**) reste plus importante dans les applications industrielles, la photopolymérisation cationique (**PC**) attire une attention de plus en plus grande ces dernières années. Il existe plusieurs avantages offerts par la polymérisation cationique par rapport à la polymérisation radicalaire (choix du monomère, inhibition par l'oxygène.... voir **Partie I**).

Améliorer la performance atteinte ou développer des possibilités prometteuses pour de nouvelles applications nécessitent clairement le développement de nouvelles structures d'amorceurs. Malgré le fait que de nombreux amorceurs aient été proposés, l'analyse la plus récente des travaux en cours dans ce domaine montre que des efforts considérables doivent encore être fournis pour arriver à des systèmes efficaces dans le visible et sous irradiation douce. Des propositions de nouvelles structures de colorants sont données par exemple dans les références [7-9].

Dans la perspective actuelle, la conception, la préparation et l'application de colorants avec une excellente absorption dans le visible (400-700 nm) ont donc naturellement attiré notre attention. Cette partie se divise en quatre chapitres: (i) l'utilisation de molécules push-pull avec une partie donneur d'électron et une partie accepteur d'électron (**Chapitre I et II**), et (ii) l'utilisation de structures très conjuguées de type polyène (**Chapitre III**) ou polyaromatiques (**Chapitre IV**). Dans le premier cas, le photoamorceur avec un caractère

Partie II

Nouveaux photoamorceurs à base de colorants pour la photopolymérisation radicalaire et/ou cationique

push-pull permet un fort déplacement bathochrome vers les grandes longueurs d'onde, particulièrement utile pour une absorption dans le visible. Deux classes de molécules push-pull ont été étudiées comme photoamorceurs : les malonates/malonitriles (**Chapitre I**) et les cétones de Michler (**Chapitre II**).

Dans cette partie de thèse, la possibilité d'utiliser différents colorants comme photoamorceurs de réactions de polymérisation sera étudiée. L'efficacité pratique sera caractérisée par le suivi des réactions de polymérisation. Les mécanismes réactionnels d'amorçage seront ainsi discutés.

Les trois premiers chapitres ont été publiés dans la littérature sous la forme de trois articles dans des journaux internationaux à comité de lecture. Dans ces trois chapitres, un résumé est donc fourni avant la publication disponible dans la littérature.

RÉFÉRENCES

- 1) J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- 2) J.V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**
- 3) a) K. Dietliker, *A compilation of photoinitiators commercially available for UV today*, SITA Technology Ltd.: London, UK, **2002**. b) W.A. Green, *Industrial Photoinitiators*; CRC Press: Boca Raton, **2010**.
- 4) J. Lalevée, J.P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 1107.
- 5) J.V. Crivello, U. Bulut, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 5217.
- 6) J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 866.
- 7) a) G. Yilmaz, B. Iskin, F. Yilmaz, Y. Yagci, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 1212; b) D. Karaka-Balta, G. Temel, G. Goksu, N. Okal, N. Arsu, *Macromolecules*, **2012**, 45, 119; c) G. Yilmaz, G. Acik, Y. Yagci, *Macromolecules*, **2012**, 45, 2219; d) V. Kumbaraci, B. Aydogan, N. Talinli, Y. Yagci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 2612; e) S. Keskin Dogruyol, Z. Dogruyol, N. Arsu, *J. Polym.Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 4037; f) S.E. Korkut, G. Temel, D. Karaca Balta, N. Arsu, M. Kasim Şener, *J. Lumin.* **2013**, 136, 389; g) A.E. Muftuoglu, M.A. Tasdelen, Y. Yagci, In *Handbook on photochemistry and photophysics of polymer materials*; Allen, N. S., Ed.; Wiley: New York, **2010**, 509.
- 8) a) J. Kabatc, K. Jurek, *Polymer*; **2012**, 53, 1973; b) Z. Czech, A. Butwin, J. Kabatc, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 3621; c) B. Jedrzejewska, S. Urbanski, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118, 1395; d) J. Kabatc, E. Krzyzanowska, B. Jedrzejewska, M. Pietrzak, J. Paczkowski, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118, 165.
- 9) a) J. Lalevée, M.A. Tehfe, X. Allonas, J.P. Fouassier, *Photoinitiating systems based on unusual radicals*. In *Polymer Initiators*; Ackrine, W.J., Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: Hauppauge, NY, USA, **2010**, chapter 8.; b) J.P. Fouassier, J. Lalevée, *RSC Advances*, **2012**, 2, 2621; c) J. Lalevée, J.P. Fouassier, *Overview of Radical Initiation*. In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*; Studer, A., Chatgililoglou, C., Eds.; Wiley: New York, NY, USA, **2012**, Volume 1. chapter 2.

CHAPITRE I : DE NOUVEAUX COLORANTS PUSH-PULL À BASE DE MALONATE ET MALONITRILE COMME PHOTOAMORCEURS POUR LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE ET CATIONIQUE

1. INTRODUCTION :

Les colorants push-pull font l'objet d'un intérêt important, ils présentent souvent une large absorption dans le visible, et peuvent probablement être testés comme photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire et/ou cationique.

D'une manière générale, les molécules push-pull comportent un système Donneur- π -Accepteur avec des groupements donateurs d'électrons (D) et accepteurs d'électrons (A) au niveau des deux extrémités de l'espace plan conjugué. L'effet push-pull qui résulte de l'interaction intramoléculaire donneur/accepteur et de l'orientation favorable de la délocalisation de la charge dans l'axe du chromophore, est caractérisé par une forte bande d'absorption détectée dans la région du visible (nommée bande intramoléculaire de transfert de charge TIC) dont la position est déterminée non seulement par la force de la paire donneur/accepteur, mais aussi par l'espace π -conjugué.

Les molécules push-pull se rapportent également à une classe particulièrement intéressante. Ils montrent un décalage de l'énergie de transition avec un changement de la polarité/la polarisabilité du solvant [1]. Ces molécules présentent une capacité remarquable sous excitation à deux photons. Elles ont été développées pour des applications potentielles, par exemple, dans l'optique, l'électronique moléculaire, les dispositifs optoélectroniques, et les cellules solaires à colorant [2].

Notre travail a tout d'abord été focalisé sur une première étude systématique du rôle du fragment donneur d'électron (anthracène, pyrène, aniline) ou fragment accepteur d'électron (malonitrile, malonate) sur i) les propriétés d'absorption de la lumière et ii) la réactivité photochimique d'une classe de colorant. Nous avons pu montrer que ce type de colorant est très réactif, et mène à des taux de polymérisation élevés lorsqu'ils sont utilisés

comme amorceurs. De manière intéressante, ces colorants sont également capables de générer des nanoparticules Ag(0) in-situ dans une matrice de polymère en présence du sel d'argent.

Dans cette partie, les radicaux formés seront caractérisés grâce à la résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette technique a été utilisée pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et identifier le type de radicaux formés. Les mécanismes associés à ces colorants ont pu être mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTIR).

2. LES COLORANTS DE TYPE MALONATE ET DE TYPE MALONITRILE ÉTUDIÉS :

Les colorants étudiés ayant la structure push-pull sont présentés dans le Schéma 1. Ces composés ont été synthétisés à l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille en collaboration avec le Dr. Frédéric Dumur et le Dr. Didier Gigmes.

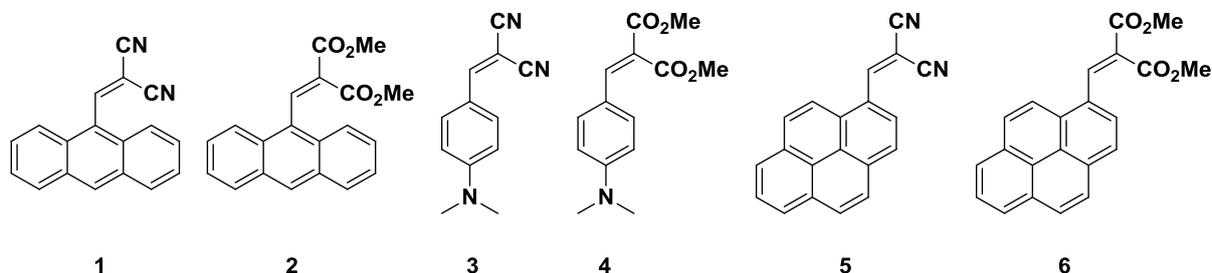


Schéma 1 : Les colorants de type malonate et malonitrile étudiés.

3. LA RÉACTIVITÉ DES COLORANTS PUSH-PULL :

L'utilisation de ces colorants push-pull comme de nouvelles structures pour une polymérisation a déjà été rapportée dans une publication dans notre équipe [3]. Une meilleure connaissance de leur réactivité est très intéressante pour le développement de nouveaux systèmes.

Les nouveaux colorants proposés (Schéma 1) présentent des bandes d'absorption intenses dans la région du visible qui sont typiques de molécules push-pull. Elles peuvent être attribuées à un transfert de charge intramoléculaire (TCI). De manière intéressante, un

décalage plus grand vers les grandes longueurs d'onde pour le maximum d'absorption des colorants à base de malonitrile est clairement observé (**Figure 1**). Le maximum d'absorption de colorants à base de malonitrile est proche du 430 nm, alors que le maximum d'absorption de colorants à base de malonate reste localisé dans la région UV (350-390 nm). Cela met bien en évidence l'effet de la partie accepteur de ces colorants (malonate vs. malonitrile).

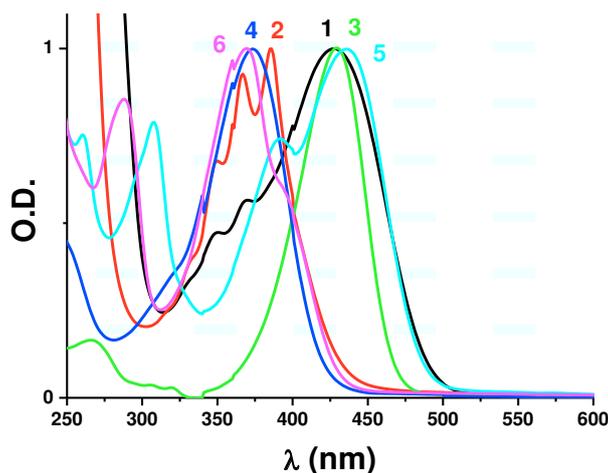


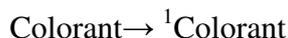
Figure 1 : Spectre d'absorption UV-visible de différents colorants dans l'acétonitrile.

La réactivité photochimique des colorants a été mise en évidence par la mesure de constantes de vitesse de désactivation de leur fluorescence par un sel d'iodonium (Iod ou Ph_2I^+) par application de l'équation classique du traitement **Stern-Volmer** (Éq 1) :

$$I_0/I = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (\text{Éq 1})$$

Avec, I_0 et I sont les intensités de fluorescence sans et avec quencheur (Iod), respectivement, K_{sv} est la constante du **Stern-Volmer** ($K_{sv} = k_q \tau_0$, k_q est la constante de vitesse d'interaction $^1\text{colorant}/\text{Iod}$ et τ_0 est la durée de la vie du colorant à l'état excité singulet en absence du quencheur), et $[Q]$ est la concentration du quencheur (dans notre travail le sel d'iodonium joue le rôle du quencheur).

Pour le système $^1\mathbf{2}/\text{Ph}_2\text{I}^+$; $k_q = 3.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cette valeur élevée est confirmée par la variation d'enthalpie libre (ΔG_{et}) pour la réaction r1 qui est négative et donc très favorable. Ces résultats ont mis en évidence que les colorants peuvent être facilement oxydés par le sel d'iodonium (Ph_2I^+) (r1) suivi par une décomposition de ce dernier (r2).



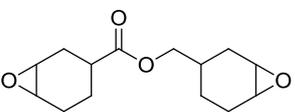
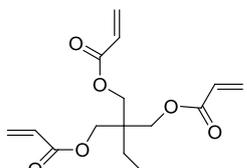
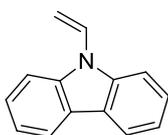
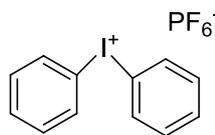
Comme on a pu le mettre en évidence [4], en présence de N-vinylcarbazole (NVK), Ph^{\bullet} est facilement converti en Ph-NVK^{\bullet} par une addition radicalaire sur la double liaison du NVK (r3). Ces radicaux sont alors oxydés facilement car ils sont riches en électrons [7, 5] en formant des cations Ph-NVK^+ (r4). Ces derniers cations peuvent alors amorcer très efficacement une polymérisation cationique.



4. COLORANTS À BASE DE MALONATE ET MALONITRILE COMME NOUVELLES STRUCTURES POUR AMORCER UNE POLYMÉRISATION :

La forte réactivité de ces colorants se traduit par leur capacité d'amorcer des réactions de polymérisation sous irradiation en présence du sel d'iodonium. Les profils typiques de polymérisation cationique de résine époxy sous air, et dans des conditions d'irradiation douce (diode laser ou lampe halogène) sont excellents (voir **Figure 2**) : conversion élevée et vitesse de polymérisation intéressante. De manière remarquable, les cinétiques de polymérisation sont fortement améliorées par l'ajout du NVK en accord avec les réactions (r3) et (r4). Cet effet a déjà été noté dans d'autres systèmes à base de colorants [6,7]. Les structures des monomères et des additifs utilisés sont représentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Les monomères et les additifs utilisés.

Monomères (fournis par Allnex)		Additifs (Sigma-Aldrich)	
EPOX (3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4- époxy cyclohexylcarboxylate	TMPTA Triméthylolpropane triacylate	NVK N- vinylcarbazole	Ph₂I⁺ (Iod) Diphényliodonium hexafluorophosphate
			

L'efficacité des colorants suit l'ordre **3** > **4** >>> **1**, **2**, **5**, **6**; la réactivité des colorants **3** et **4** est beaucoup plus élevée que celles des autres. En effet, cela est dû à de meilleures propriétés d'absorption pour le colorant **3**. La plus faible réactivité des autres colorants dans des expériences de polymérisation s'explique probablement par le transfert d'électron retour régénérant le composé de départ (r5). Un tel transfert retour a été invoqué dans d'autres systèmes colorants/Iod/NVK [6]. Une telle voie de désactivation diminue le rendement en Ph[•] et colorant^{•+}, ce qui diminue l'efficacité d'amorçage du colorant.

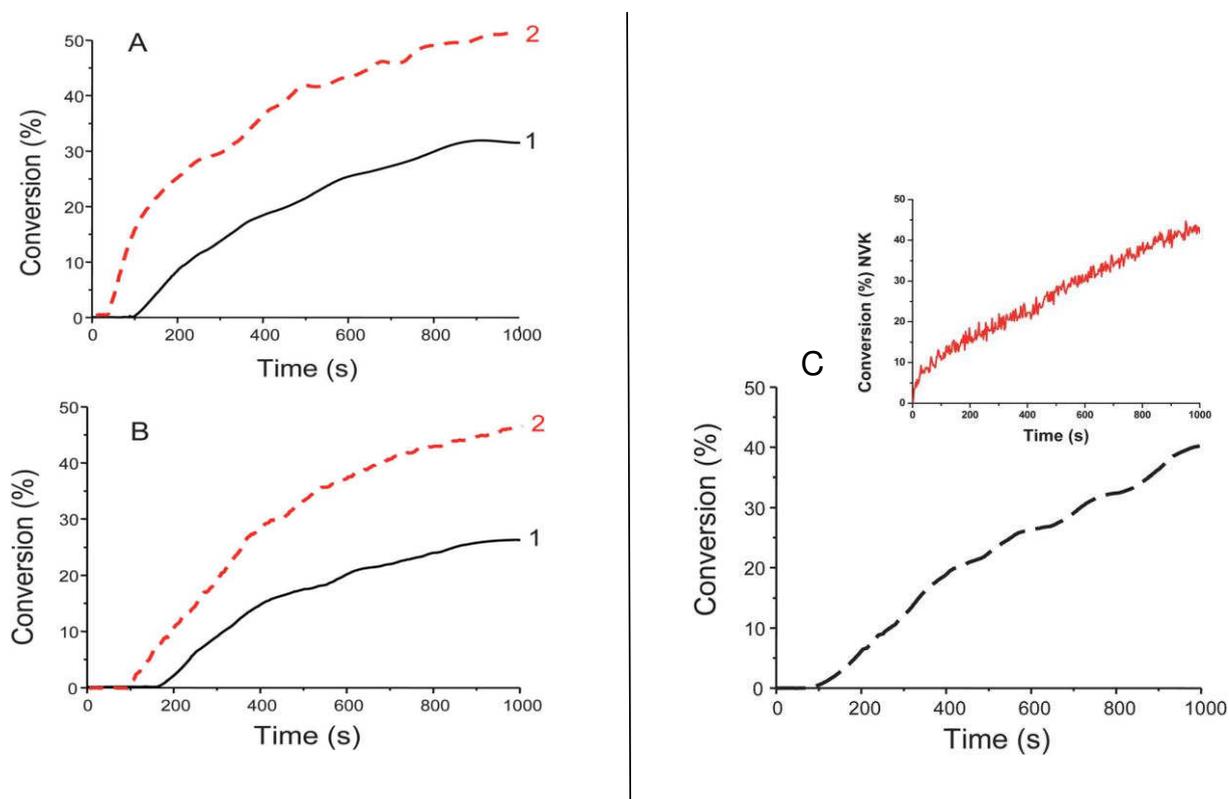


Figure 2 : Profils de photopolymérisation de l'EPOX sous air; pour une irradiation avec (A) la LED à 405 nm en présence de: (1) **3**/Iod (0.5%/2 w/w), (2) **3**/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w); (B) la LED à 405 nm en présence de: (1) **4**/Iod (0.5%/2 w/w), (2) **4**/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w); et (C) la lampe halogène en présence de **3**/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w). Insert: la conversion de la double liaison du NVK en cours de polymérisation.

- **Formation de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) :**

Le système 3/Iod/NVK a été également efficace pour amorcer une polymérisation hybride radicalaire/cationique du mélange EPOX/TMPTA (50%/50% w/w). L'efficacité de ce processus peut être attribuée à la formation des radicaux et des cations amorceurs qui peuvent simultanément amorcer la polymérisation radicalaire du TMPTA et la polymérisation cationique de l'EPOX.

5. APPLICATION DU SYSTÈME 3/IOD/NVK POUR LA RÉDUCTION DU SEL D'ARGENT :

Le système 3/Iod/NVK peut générer des nanoparticules d'argent Ag(0) en présence du sel d'argent ($\text{Ag}^+\text{SbF}_6^-$). Cela a pu être mis en évidence par la présence d'une bande d'absorption à 405 nm, qui peut être attribuée à la bande connue de résonance plasmonique des nanoparticules d'argent [8]. Ce système à quatre composantes 3/Iod/NVK/AgSbF₆ est capable à la fois d'amorcer la polymérisation et de générer des nanoparticules (NP) d'Ag(0) par oxydation de Ph-NVK[•] (r6).



6. CONCLUSION :

Les colorants push-pull à base de malonate et malonitrile étudiés dans cette partie semblent être des structures très efficaces surtout pour la polymérisation sous air. Cette nouvelle classe d'amorceurs semble avoir de grandes potentialités. L'utilisation de ces systèmes ouvre une nouvelle voie pour la fabrication in-situ de nanoparticules d'Ag (0). Ces systèmes devraient encore progresser grâce à la synthèse de structures ayant une meilleure réactivité chimique.

Ce chapitre ne sera pas présenté plus en détails. Pour plus d'informations, la publication est présentée après.

RÉFÉRENCES

- 1) a) A. Guerlin, F. Dumur, E. Dumas, F. Miomandre, G. Wantz, C.R. Mayer, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2382; b) F. Dumur, C.R. Mayer, E. Dumas, F. Miomandre, M. Frigoli, F. Sécheresse, *Org. Lett.* **2008**, 10, 321; c) F. Dumur, C.R. Mayer, K. Hoang-Thi, I. Ledoux-Rak, F. Miomandre, G. Clavier, E. Dumas, R. Meallet-Renault, M. Frigoli, J. Zyss, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8120.
- 2) a) H.R. Li, T. Ming Koh, A. Hagfeldt, M. Gratzel, S.G. Mhaisalkar, A.C. Grimsdale, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2409; b) Y. Oyama, Y. Shimada, S. Inoue, T. Nagano, Y. Fujikawa, K. Komaguchi, I. Imae, Y. Harima, *New J. Chem.* **2011**, 35, 111; c) J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, G.C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 497; d) G.S. He, L.S. Tan, Q. Zheng, P.N. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1245.
- 3) H. Mokbel, F. Dumur, S. Telitel, L. Vidal, P. Xiao, D.L. Versace, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5679.
- 4) J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2011**, 43, 10191.
- 5) Y. Hua, J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3697.
- 6) a) J. Lalevée, M.A. Tehfe, J.P. Fouassier, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, B. Graff, F. Dumur, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3866; b) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2013**, 46, 3761; c) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2013**, 46, 3332.
- 7) J. Lalevée, M.A. Tehfe, A. Zein-Fakih, B. Ball, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 802.
- 8) a) A. Taleb, C. Petit, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2214; b) S. Link, M.A. El-Sayed, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, 54, 331; c) I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán., *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 83; d) D.L. Van Hyning, W.G. Klemperer, C.F. Zukoski, *Langmuir*, **2001**, 17, 3120; e) S. He, J. Yao, P. Jiang, D. Shi, H. Zhang, S. Xie, S. Pang, H. Gao, *Langmuir*, **2001**, 17, 1571.

Photoinitiating systems of polymerization and *in situ* incorporation of metal nanoparticles into polymer matrices upon exposure to visible light: push–pull malonate and malonitrile based dyes

Cite this: *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 5679

Haifaa Mokbel,^{ac} Frédéric Dumur,^b Sofia Telitel,^a Loïc Vidal,^a Pu Xiao,^a Davy-Louis Versace,^d Mohamad-Ali Tehfe,^a Fabrice Morlet-Savary,^a Bernadette Graff,^a Jean-Pierre Fouassier,^a Didier Gigmes,^{*b} Joumana Toufaily,^{*c} Tayssir Hamieh^{*c} and Jacques Lalevée^{*a}

Novel push–pull dyes containing a (substituted) hydrocarbon moiety and a malonate (or a malonitrile) moiety are proposed as photoinitiators for the ring opening polymerization of epoxides as well as the synthesis of interpenetrated polymer networks (IPNs) upon exposure to visible light (laser diode, halogen lamp, etc.). Excellent polymerization profiles are obtained. The role of the acceptor and donor moieties in these dyes towards their light absorption properties, the associated photochemical processes and their photoinitiating ability is investigated. A very efficient dye has been selected for the reduction of Ag⁺ and the *in situ* formation of Ag(0) nanoparticles in the synthesized IPNs.

Received 29th June 2013

Accepted 16th July 2013

DOI: 10.1039/c3py00846k

www.rsc.org/polymers

Introduction

The use of photoinitiators (PIs) for polymer synthesis upon exposure to UV light (*e.g.* Hg, Xe–Hg, doped Hg lamp) is well recognized.^{1–5} However, the use of soft irradiation conditions is required and the development of new photoinitiators strongly absorbing in the visible region and exhibiting high molar extinction coefficients is actively researched by the academic and industrial communities (see a recent book¹ and some examples of recent papers^{6,7}). Indeed, compared to UV light, visible light is safer (minimization of the risk for the operator) and also much cheaper (the possibility to use low-power consumption LEDs or lamps). More selective processes can be also carried out.

Recently, in the frame of our recent studies devoted to the design of new dyes as part of photoinitiating systems (PISs), we have developed new dyes based on push–pull chromophores.⁸ Indeed, the unsymmetrically substituted D–π–A arrangements bearing electron donor (D) and electron acceptor (A) functionalities at both ends of a planar conjugated spacer usually

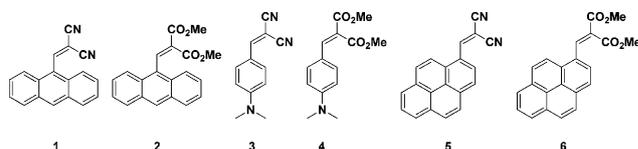
exhibit improved light absorption properties (red-shifted wavelengths as well as enhanced molar extinction coefficients). We propose here a new series of compounds 1–6 (Scheme 1). They allow a systematic study of the role of the donor (anthracene, pyrene, and aniline) or acceptor (malonitrile and malonate) moieties in (i) the light absorption properties and (ii) the photochemical reactivity. The behaviours of these dyes in two- and three-component PISs, such as dye/iodonium salt (Iod) and dye/Iod/*N*-vinylcarbazole (NVK), for the ring opening polymerization (ROP) of an epoxide and the synthesis of interpenetrated acrylate/epoxy polymer networks (IPNs) upon exposure to a 457 nm laser diode or a halogen lamp are studied. The use of a selected dye (3 in Scheme 1) in the dye/Iod/NVK/Ag⁺ multi-component PIS being able to simultaneously initiate a radical and a cationic polymerization as well as to cause the reduction of Ag⁺ during the course of polymerization (with *in situ* embedded Ag(0) in the matrix) is also presented. The radical and ion formation in these PISs will be described and the initiation steps are discussed.

^aInstitut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M – UMR CNRS 7361 – UHA, 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France. E-mail: jacques.lalevee@uha.fr

^bAix-Marseille Université, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, UMR 7273, F-13397 Marseille, France. E-mail: didier.gigmes@univ-amu.fr

^cLaboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA-CHAMSI), EDST, Université Libanaise, Campus Hariri, Hadath, Beyrouth, Liban. E-mail: tayssir.hamieh@ul.edu.lb; joumana.toufaily@ul.edu.lb

^dInstitut de Chimie et des Matériaux Paris-Est Créteil Val-de-Marne, Equipe "Système Polymères Complexes", 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France



Scheme 1

Experimental section

(i) Synthesis of the different dyes

For the synthesis of the compounds, these dyes were prepared with analytical purity up to accepted standards for new organic compounds (>98%) which was checked by high field NMR and MS analyses. All reagents and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy was performed by the Spectropole of Aix-Marseille University. ESI mass spectral analyses were performed with a 3200 QTRAP (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. The HRMS mass spectral analysis was performed with a QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. Elemental analyses were performed with a Thermo Finnigan EA 1112 elemental analysis apparatus driven by using the Eager 300 software. ^1H and ^{13}C NMR spectra were obtained at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker Avance 400 spectrometer of the Spectropole: ^1H (400 MHz) and ^{13}C (100 MHz). The ^1H chemical shifts were referenced to the solvent peaks DMSO- d_6 (2.49 ppm), CDCl_3 (7.26 ppm) and the ^{13}C chemical shifts were referenced to the solvent peaks DMSO- d_6 (39.5 ppm), CDCl_3 (77 ppm).

Synthesis of 2-(anthracen-9-ylmethylene)malononitrile 1. 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyde (4 g, 19.40 mmol) and malononitrile (1.28 g, 19.40 mmol) were dissolved in absolute ethanol (50 mL). A few drops of piperidine were added. Immediately, the solution turned orange and a precipitate formed. The solution was refluxed for 2 hours. After cooling, the precipitate was filtered off, washed with ethanol and pentane and dried under vacuum (86% yield, 4.24 g). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.63–7.72 (m, 4H), 8.17–8.23 (m, 4H), 8.89 (s, 1H), 9.66 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 92.0, 112.2, 113.4, 124.5, 124.8, 126.0, 127.8, 128.4, 129.0, 130.4, 131.4, 162.6; HRMS (ESI MS) m/z : theor.: 254.0844 found: 254.0846 (M^+ detected).

Synthesis of dimethyl 2-(anthracen-9-ylmethylene)malonate 2. 9-Anthracenaldehyde (4 g, 19.40 mmol) and dimethyl malonate (2.56 g, 19.40 mmol) were dissolved in absolute ethanol (50 mL). A few drops of piperidine were added. Immediately, the solution turned yellow. The solution was refluxed overnight. No reaction occurred. The reaction was repeated by adding dimethyl malonate (5 mL), piperidine (0.3 mL) and acetic acid (0.3 mL). The reaction was refluxed overnight. Only a partial conversion was obtained. The reaction was repeated by adding methyl malonate (5 mL), DMF (20 mL), acetic acid (3 mL) and piperidine (3 mL). The reaction mixture was refluxed overnight. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (SiO_2) using DCM as the eluent (78% yield, 4.84 g). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 3.74 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 7.46–7.50 (m, 4H), 7.97–8.00 (m, 4H), 8.43 (s, 1H), 8.68 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 52.0, 52.8, 125.1, 125.4, 127.5, 128.0, 128.3, 128.7, 128.8, 131.0, 132.3, 144.0, 164.1, 165.2; HRMS (ESI MS) m/z : theor.: 320.1049 found: 320.1050 (M^+ detected).

Synthesis of 2-(4-(dimethylamino)benzylidene)malononitrile 3. 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyde (2 g, 13.40 mmol) and malononitrile (0.88 g, 13.40 mmol) were dissolved in absolute ethanol (50 mL). A few drops of piperidine were added.

Immediately, the solution turned orange and a precipitate formed immediately. The solution was refluxed for 4 hours. After cooling, the precipitate was filtered off, washed with ethanol and pentane and dried under vacuum (92% yield, 2.43 g). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 3.14 (s, 6H), 6.69 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 7.43 (s, 1H), 7.79 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 40.1, 71.8, 111.6, 114.9, 116.0, 119.3, 133.8, 154.3, 158.0; HRMS (ESI MS) m/z : theor.: 197.0953 found: 197.0951 (M^+ detected).

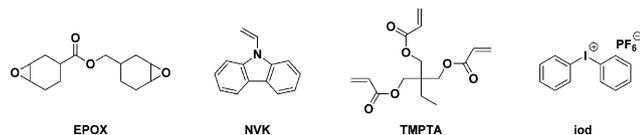
Synthesis of dimethyl 2-(4-(dimethylamino)benzylidene)malonate 4. 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyde (2 g, 13.40 mmol) and dimethyl malonate (1.77 g, 13.40 mmol) were dissolved in absolute ethanol (50 mL). A few drops of piperidine were added. Immediately, the solution turned yellow. The solution was refluxed overnight. Dimethyl malonate (5 mL), piperidine (0.3 mL) and acetic acid (0.3 mL) were added. The reaction was refluxed overnight. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was suspended in a minimum of DCM and addition of pentane precipitated a yellow solid which was filtered off, washed several times with pentane and dried under vacuum (84% yield, 2.96 g). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 2.93 (s, 6H), 3.72 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 6.54 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.23 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.58 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 39.9, 52.42, 52.46, 111.6, 119.0, 119.9, 131.8, 143.5, 152.0, 165.4, 166.9, 168.3; HRMS (ESI MS) m/z : theor.: 263.1158 found: 263.1160 (M^+ detected).

Synthesis of 2-(pyren-1-ylmethylene)malononitrile 5. 1-Pyrenecarbaldehyde (2 g, 8.68 mmol) and malononitrile (0.57 g, 8.68 mmol) were dissolved in absolute ethanol (50 mL). A few drops of piperidine were added. Immediately, the solution turned orange. The solution was refluxed for 4 hours. After cooling, the precipitate was filtered off, washed several times with ether and dried under vacuum (80% yield, 1.93 g). ^1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 8.24 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz), 8.29–8.32 (m, 1H), 8.43–8.49 (m, 5H), 8.71 (t, 2H, $J = 8.5$ Hz), 9.62 (s, 1H); anal. calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2$: C, 86.3; H, 3.6; N, 10.1; found: C, 86.4; H, 3.4; O, 10.0%; HRMS (ESI MS) m/z : theor.: 278.0844 found: 278.0846 (M^+ detected).

Synthesis of dimethyl 2-(pyren-1-ylmethylene)malonate 6. 1-Pyrenecarbaldehyde (2 g, 8.68 mmol) and dimethyl malonate (1.14 g, 8.68 mmol) were dissolved in absolute ethanol (50 mL). A few drops of piperidine were added. Immediately, the solution turned orange. The solution was refluxed for 4 hours. The solution was concentrated under reduced pressure. Addition of pentane precipitated a light yellow solid which was filtered off and dried under vacuum (94% yield, 2.81 g). ^1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 3.70 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 7.99–8.18 (m, 9H), 8.79 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 52.6, 52.8, 122.9, 124.4, 124.6, 124.7, 125.5, 126.0, 126.1, 126.3, 127.18, 127.20, 127.7, 128.7, 128.8, 129.8, 130.6, 131.1, 132.7, 142.0, 164.6, 167.0; HRMS (ESI MS) m/z : theor.: 344.1049 found: 344.1047 (M^+ detected).

(ii) Chemical compounds

N-Vinylcarbazole (NVK) and diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod) were obtained from Aldrich and used with the best purity available (Scheme 2). (3,4-Epoxy)cyclohexane methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX; Uvacure 1500) and



Scheme 2

trimethylol-propane triacrylate (TMPTA) were obtained from Cytec (Scheme 2). EPOX and TMPTA were selected as benchmark multifunctional monomers; the formation of polymer networks is expected.

(iii) Irradiation sources

Several types of light were used: (i) monochromatic light delivered by a laser diode at 457 nm (MBL-III-BFIOPTILAS; $I_0 \approx 100 \text{ mW cm}^{-2}$) and (ii) polychromatic light from a halogen lamp (Fiber-Lite, DC-950 – incident light intensity: $I_0 \approx 12 \text{ mW cm}^{-2}$; in the 370–800 nm range).

(iv) Ring opening polymerization (ROP)

The two- and three-component photoinitiating systems are based on dye/Iod (0.5%/2% w/w) and dye/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w), respectively. The experimental conditions are given in the figure captions. The residual weight content is related to the monomer. The photosensitive formulations (25 μm thick) were deposited on a BaF_2 pellet in air. The evolution of the epoxy group content was continuously followed by real time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100) at about 790 cm^{-1} .⁹

(v) Interpenetrated polymer network (IPN) synthesis

An acrylate/epoxy blend (TMPTA/EPOX – 50%/50%) was polymerized. The experiments were carried out in laminate. The films (25 μm thick) deposited on a BaF_2 pellet were irradiated (see the Irradiation sources section). The evolution of the double bond content was continuously followed by real time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100) at about 1630 cm^{-1} as in ref. 9.

(vi) ESR spin trapping (ESR-ST) experiments

The ESR-ST experiments were carried out using an X-Band spectrometer (MS 400 Magnettech). The radicals were produced at RT upon exposure to a halogen lamp (under N_2) and trapped by phenyl-*N*-*t*butylnitron (PBN) according to a procedure described in detail in ref. 10. The ESR spectrum simulations were carried out with the PEST WINSIM program.

(vii) Fluorescence experiments

The fluorescence properties of the compounds were studied using a JASCO FP-750 spectrometer. The interaction rate constants k_q between the dyes and Iod were extracted from classical Stern–Volmer treatments¹ ($I_0/I = 1 + k_q\tau_0[\text{Iod}]$; where I_0 and I stand for the fluorescent intensity of the studied compounds in the absence and the presence of the Iod quencher, respectively; τ_0 stands for the lifetime of the excited dyes in the absence of Iod).

(viii) Redox potentials

The redox potentials were measured in acetonitrile by cyclic voltammetry with tetrabutyl-ammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as a supporting electrolyte. The free energy change ΔG_{et} for an electron transfer reaction is calculated from the classical Rehm–Weller equation (eqn (1)),¹¹ where E_{ox} , E_{red} , E_{S1} and C are the oxidation potential of the donor, the reduction potential of the acceptor, the excited state energy and the coulombic term for the initially formed ion pair, respectively. C is neglected as usually done in polar solvents.¹²

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_{\text{S1}} + C \quad (1)$$

(ix) Laser flash photolysis

Nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments were carried out using a Qswitched nanosecond Nd/YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, 9 ns pulses; energy reduced down to 10 mJ) from Continuum (Minilite) and an analyzing system consisting of a ceramic xenon lamp, a monochromator, a fast photomultiplier and a transient digitizer (Luzchem LFP 212).¹³

(x) Transmission electron microscopy (TEM)

Observations were conducted on a Philips CM200 microscope operating at an acceleration voltage of 200 kV. For metal nanoparticles in acetonitrile, the suspension was deposited on a carbon coated copper grid. Once the acetonitrile was evaporated at room temperature, it left a distribution of particles on the support. For metal nanoparticles embedded in a polymer matrix, slides of 70 nm were analyzed (microtome Leica, EM UC7).

(xi) Computational procedure

Molecular orbital calculations were carried out with the Gaussian 03 suite of programs. The electronic absorption spectra for the different compounds were recorded with the time-dependent density functional theory at the B3LYP/6-31G* level on the relaxed geometries calculated at the UB3LYP/6-31G* level.¹⁴

Results and discussion

1 Photochemistry of the new dyes: interactions with an iodonium salt and *N*-vinylcarbazole (NVK)

The ground state absorption spectra of the proposed dyes are depicted in Fig. 1 and the associated properties are gathered in Table 1. These spectra exhibit intense low-energy absorption bands in the visible region that are typical of push–pull molecules and assigned to Intramolecular Charge Transfer (ICT) bands corresponding to a HOMO–LUMO transition upon photoexcitation (Fig. 2). At higher energy, the less intense bands corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions originating from the aromatic moieties are detected. As an appealing feature, the extent of the ICT can be finely tuned by means of the respective strength of both the electron withdrawing and the

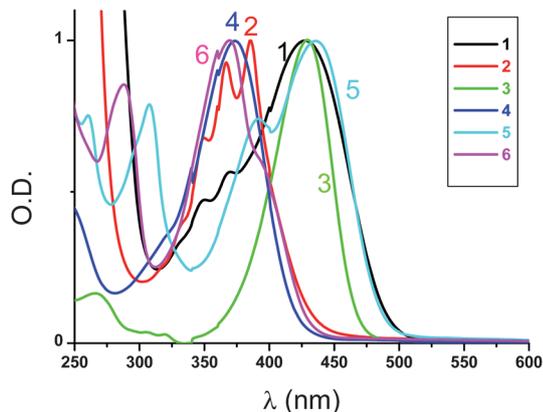


Fig. 1 Absorption spectra of the investigated dyes in acetonitrile.

Table 1 Photochemical properties of the investigated dyes (maximum absorption and emission wavelengths; fluorescence quantum yield (Φ_{fluor}); singlet state energy level (E_{S1}); oxidation potential and free energy change (ΔG_{et}) for reaction (r1))

Dye	λ_{max} (nm) [ϵ in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	λ_{max} (nm) emission	Φ_{fluor}^a	E_{S1} (eV)	E_{ox} (V vs. SCE)	ΔG_{et} ($^1\text{dye}/\text{Iod}$) (eV)
1	428 [6200]	~475	<0.0006	~2.73	1.5	-1.03
2	386 [7900]	414	0.11	3.09	1.4	-1.49
3	429 [45 000]	489	~0.0008	2.69	1.1	-1.39
4	374 [21 000]	446	0.0025	3.01	1	-1.81
5	434 [20 130]	518	0.004	2.61	1.5	-0.91
6	366 [21 700]	443	0.001	3.06	1.4	-1.46

^a Reference value for eosin-Y in methanol $\Phi_{\text{fluor}} = 0.67$.¹⁵

electron releasing groups attached at both ends of the conjugated spacer. Experimentally, the modulations of the electron donating and accepting abilities are evidenced by the position

of the ICT band: the reinforcement of the electron withdrawing and/or releasing abilities inducing a red-shift of the absorption band. As illustrated in Fig. 1, the absorption maxima for all the malononitrile-based dyes are close to 430 nm (428, 429, and 434 nm for 1, 3, and 5, respectively, in acetonitrile) whereas the absorption for the malonate-based dyes remains in the UV range (386, 374, and 366 nm for 2, 4, and 6, respectively): this demonstrates the weak influence of the donor moiety for these malonate and malononitrile based dyes. Interestingly, the red-shift of about 50 nm for the absorption maxima of dyes 1, 3, and 5 compared to those of dyes 2, 4, and 6 is clearly in line with the higher electron withdrawing ability of the malononitrile group.

The absorption spectra for the malononitrile based dyes allow large and efficient matching with the various visible light sources (halogen lamp, blue LED and laser diode@457 nm). Remarkably, high molar extinction coefficients are determined for blue light exposure *e.g.* $\sim 16\,600 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for 1 (Fig. 1) at $\sim 457 \text{ nm}$. In contrast, malonate based dyes should be more useful for irradiation at 405 nm (*e.g.* $\sim 7900 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for 4).

The fluorescence quantum yields Φ_{fluor} (Table 1) are relatively low for 3–6 (<0.005) and only 2 exhibits a significant fluorescence emission (0.11). This is in contrast to the Φ_{fluor} of aniline (0.11–0.17),¹⁶ anthracene (0.7)¹⁷ and pyrene (0.65).¹⁸ A strong fluorescence quenching was observed in the $^1\text{dye}/\text{Iod}$ systems (reaction (r1) where $\text{Ph}_2\text{I}^+ = \text{Iod}$). The Stern–Volmer coefficients $k_{\text{sv}} = k_{\text{q}}\tau_0$ (where τ_0 stands for the fluorescence lifetime in the absence of quencher and k_{q} for the bimolecular quenching rate constant) are: (i) 40.6, 24.4 and 14.2 M^{-1} for 2, 4 and 6, respectively, (ii) estimated $<2.5 \text{ M}^{-1}$ for 3 and 5 and (iii) not determined for 1 because of its too low fluorescence. The fluorescence lifetimes can only be easily determined for 2 (too low Φ_{f} values for 1 and 3–6): $\tau_0 = 12.2 \text{ ns}$ (under N_2) leading to a high ^1Iod rate constant $k_{\text{q}} = 3.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. For

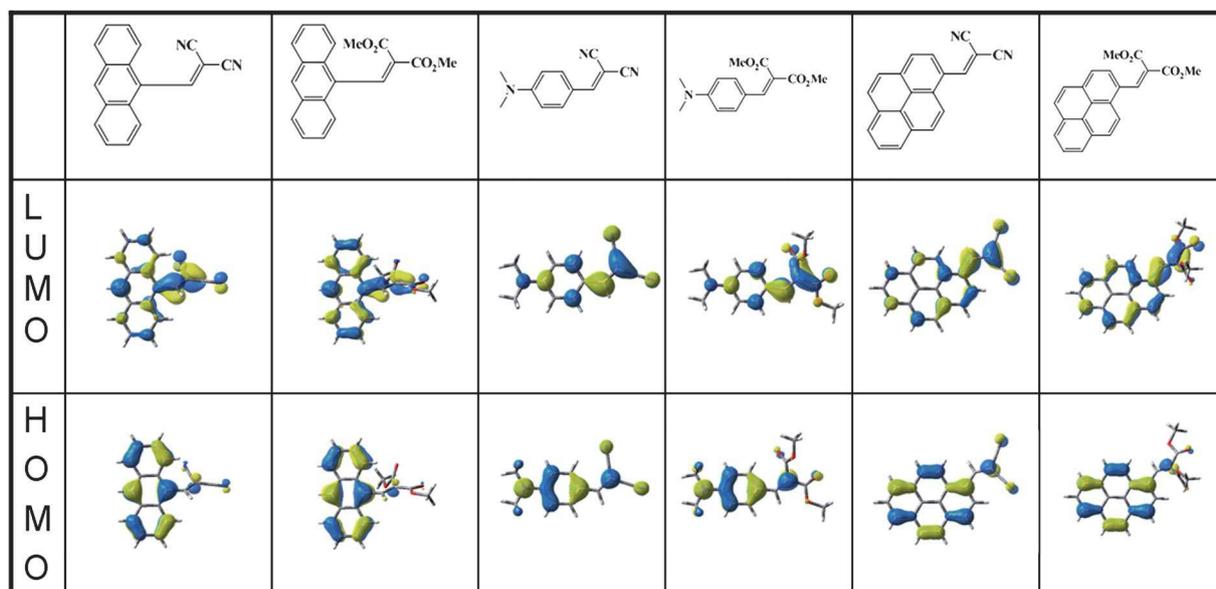
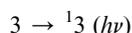


Fig. 2 HOMO and LUMO for 1 to 6 at the UB3LYP/6-31G* level.

comparison, in anthracene, aniline and pyrene, the singlet lifetimes are 5.3–5.8, 7.8 and 190–650 ns,^{17,18} respectively (also as a function of the solvent). The rate constants for the interaction of 1 and 3–6 with Iod are also likely high. This is confirmed by the negative free energy change (ΔG_{et}) for reaction (r1) calculated for the six dyes according to the redox properties of the reactants (Table 1) e.g. $E_{ox} = 1.1$ V for 3 [from this work; see Fig. 3A]; $E_{red}(\text{Ph}_2\text{I}^+) \sim -0.2$ V;¹ $E(^13) \sim 2.69$ eV (Fig. 3B; from fluorescence and absorption spectra). The electron transfer quantum yield Φ_{eT} is expressed by eqn (2) under the present experimental conditions ($[\text{Iod}] = 4.8 \times 10^{-2}$ M), the values of Φ_{eT} are 0.66, <0.11, 0.53, <0.11 and 0.40 for 2, 3, 4, 5 and 6, respectively.



$$\Phi_{eT} = k_{sv} [\text{Iod}] / (1 + k_{sv} [\text{Iod}]) \quad (2)$$

In laser flash photolysis experiments on 1–6, no transient ascribable to a triplet state or a bleaching of the ground state can be observed. This suggests that, in contrast to the parent compounds (in anthracene and pyrene, the intersystem crossing quantum yields Φ_{isc} are 0.3 (ref. 18) and 0.35 (ref. 18), respectively), the 1–6 singlet states mostly decay through internal conversion ($\Phi_{ic} = 1 - \Phi_{isc} - \Phi_{flu}$). Therefore, the LFP experiments demonstrate that the S_1 pathway is probably the major one for the dye/Iod interaction.

Usually, Ph_2I^+ easily cleaves (r2) so that the dye/Iod(Ph_2I^+) interaction leads to a decomposition of the iodonium salt. Phenyl radicals Ph^{\cdot} are detected in ESR spin trapping upon photolysis of e.g. the 3 (or 4)/Iod solution (the hyperfine coupling constants (hfccs) $a_N = 14.2$ G and $a_H = 2.2$ G agree with the known data for the PBN/ Ph^{\cdot} radical adduct,^{10,19} Fig. 4). As known,²⁰ in the presence of NVK, Ph^{\cdot} is easily converted into Ph-NVK^{\cdot} (by a radical addition onto the NVK double bond; (r3)), which is in turn oxidized^{9b,21} to Ph-NVK^+ cations (r4). These latter cations being excellent initiating structures of ROP,²¹ improved polymerization profiles are expected for dye/Iod/NVK vs. dye/Iod.

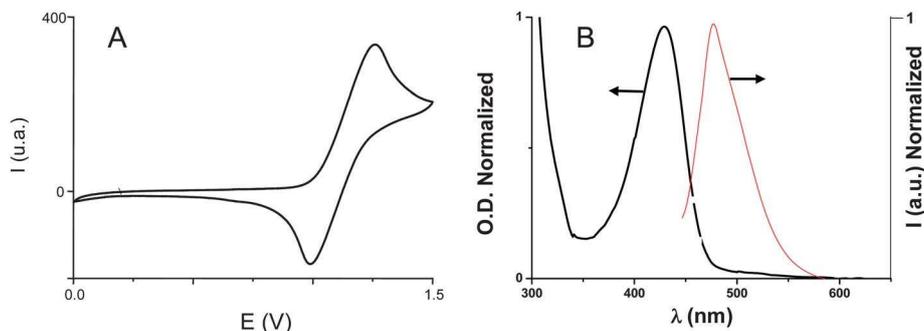


Fig. 3 (A) Cyclic voltammogram of 3 in acetonitrile and (B) absorption and fluorescence spectra of 3 in acetonitrile.

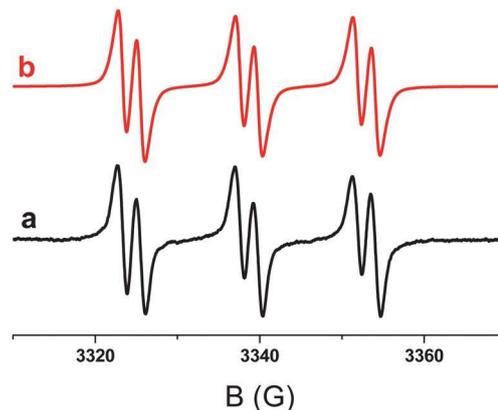
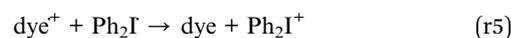


Fig. 4 ESR-spin trapping spectrum of 4/Iod; $[\text{Iod}] = 0.01$ M; in *tert*-butylbenzene; exposure to a halogen lamp; under N_2 ; experimental (a) and simulated (b) spectra. Phenyl-*N-tert*-butylnitron (PBN) is used as a spin trap.



For the malononitrile derivatives, the photolysis of the dye based solutions was carried out. A very fast bleaching occurs in the irradiated 3/Iod solution (Fig. 5A) whereas the 1/Iod and 5/Iod solutions are stable at the same exposure time and using the same optical density at 457 nm (Fig. 5B and C). As the electron transfer (r1) is the primary process responsible for the decomposition of the dye, one can assume that a more or less efficient back electron transfer (r5) governs the photolysis rate, this back transfer being very important in 1/Iod and 5/Iod. Such a back transfer has been invoked in other dye/Iod/NVK systems.⁸



2 Ring opening polymerization of EPOX

The best typical conversion–time profiles of the epoxy monomer (EPOX) in air upon irradiation with the laser diode at 457 nm or the halogen lamp are given in Fig. 6 and 7. Quite slow conversions occur with the dye/Iod initiating systems (e.g. Fig. 6A and

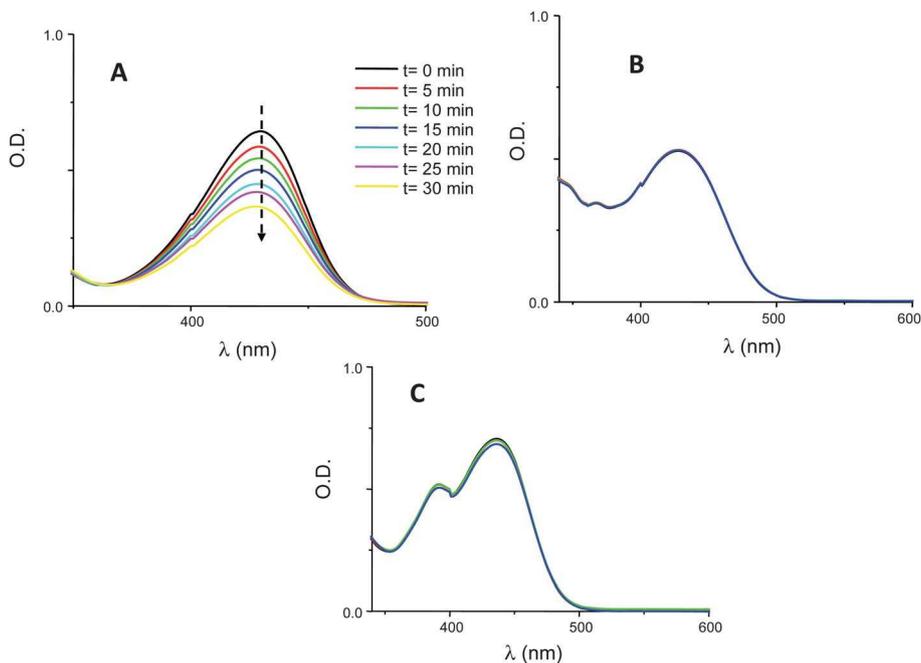


Fig. 5 Photolysis of **3**/Iod (A); **1**/Iod (B); **5**/Iod (C) in acetonitrile; under air; exposure to a laser diode at 405 nm (for an identical light absorption intensity); [Iod] = 0.026 M; the UV-visible spectra are recorded at the same irradiation times (from 0 to 30 min).

B, curve 1). The presence of NVK drastically improves the polymerization profiles (e.g. Fig. 6A and B, curve 1 vs. curve 2; the NVK/Iod system is not able to initiate the ROP process *i.e.* NVK does not absorb at 457 nm and is not able to photosensitize the iodonium salt decomposition). A high NVK double bond consumption is observed (Fig. 7) in agreement with the high additive effect of this compound already noted in other dye based systems.^{8,9b} For both the two- and three-component systems, the dye efficiency follows the order $3 > 4 \gg 1, 2, 5, 6$ (Fig. 6) *i.e.* the anthracene (**1** and **2**) or pyrene (**5** and **6**) derivatives are not able to initiate the polymerization (final conversion < 5%). With **3** or (**4**)/Iod/NVK, final tack free coatings can be obtained under air; these systems are also efficient upon halogen lamp irradiation (Fig. 7). With the **3** (or **4**)/Iod two-component system, only the 3^{3+} (or 4^{4+}) radical cation formed in (r1) can initiate the ROP whereas with the **3** (or **4**)/Iod/NVK three-component system, both Ph-NVK⁺ (formed in (r4)) and 3^{3+} (or 4^{4+}) participate.

The strong efficiency difference between e.g. the **1**, **3** or **5** based systems cannot be ascribed to the relative amounts of absorbed light I_{abs} that are almost similar (for the laser diode irradiation at 457 nm, $I_{\text{abs}} = 40, 90, 85$, respectively; in a.u.). Compounds **2**, **4** and **6** absorb significantly less light ($I_{\text{abs}} = 15, 3, 6$). Both the **3** and **4** based systems are rather efficient although the I_{abs} values are noticeably different (90 vs. 3). At first sight, these data mean that (i) the reactivity of **3** (in (r1)) should be considerably higher than that of **4**: this is not supported, however, by the fluorescence data (Φ_{ET} for **3** being even lower than for **4** (<0.11 vs. 0.53; see above)) and (ii) the lack of efficiency of **1** and **5** can be explained by a low reactivity whereas that of **2** and **6**, on the other hand, can be partly ascribed to a low absorption. The lower efficiency of **1**, **2**, **5** and **6** can be

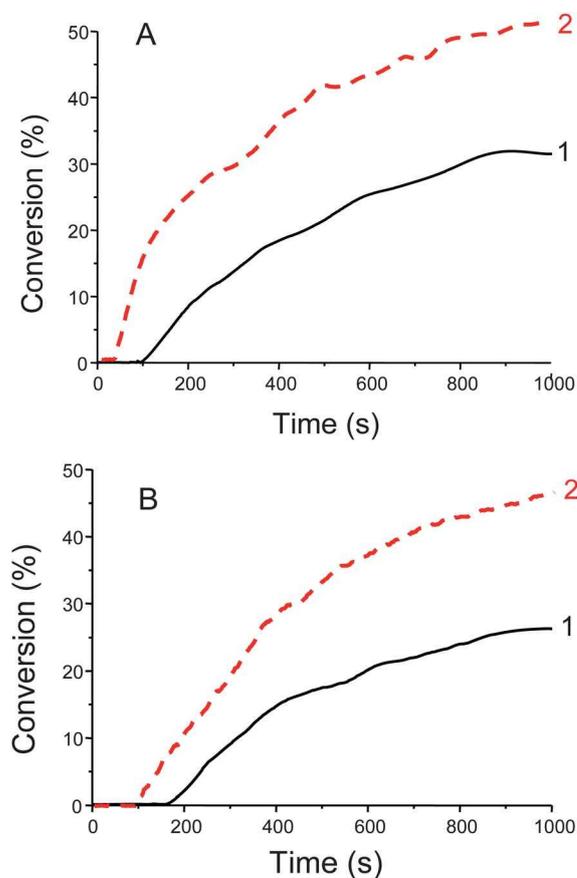


Fig. 6 Photopolymerization profiles of EPOX under air upon exposure to a laser diode at 457 nm in the presence of (A) (1) **3**/Iod (0.5%/2% w/w); (2) **3**/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w) and (B) (1) **4**/Iod (0.5%/2% w/w); (2) **4**/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w).

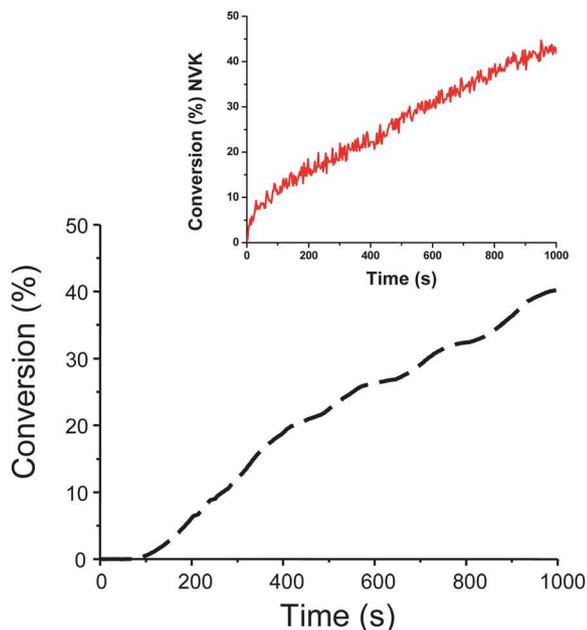


Fig. 7 Photopolymerization profiles of EPOX in air upon halogen lamp irradiation in the presence of **3**/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w). Inset: the conversion of the NVK double bond.

explained by the back electron transfer regenerating the starting compounds (see (r5)). Such a deactivation pathway decreases the yield in Ph and dye⁺ in line with the very low efficiency of these systems in polymerization experiments. The higher efficiency of **3** vs. **4** is accounted for by the much better light absorption properties of **3** (which counterbalances its

lower Φ_{et}). In summary, the dye/Iod combination is affected by different parameters: (i) the relative dye light absorption properties, (ii) quantum yields of the radical or radical cation formation and (iii) the ability of different dyes⁺ to initiate the ROP process.

3 Synthesis of interpenetrated polymer networks (IPNs)

The synthesis of IPNs from a TMPTA/EPOX blend (50%/50%) can also be carried out in laminate in the presence of **3**/Iod/NVK (0.5%/2%/3% w/w); the final conversions of 69% and 45% for 400 s of laser diode irradiation (457 nm) are shown for the epoxy and acrylate functions, respectively. The reached final conversions are good for multifunctional monomers (TMPTA and EPOX). A tack free coating is formed. The efficient process is ascribed to the formation of initiating radicals and cations (see above) that simultaneously initiate free radical polymerization FRP and ROP processes. The Ph generated in (r2) starts the homopolymerization of the acrylate and the Ph-NVK⁺ (and 3⁺) formed in (r4) (r1) the ROP of the epoxide.

4 The **3**/Iod/NVK system: a photoinitiating system for the reduction of silver salt

Upon 457 nm laser diode irradiation and in the presence of a silver salt (AgSbF₆), the **3**/Iod/NVK is also able to generate Ag(0) nanoparticles (NPs) as supported by the growth of the absorption band at about 405 nm that can safely be ascribed to the known surface plasmon resonance (SPR) absorption band of the silver NPs reported in ref. 22 (Fig. 8A). For the irradiation of a **3**/Iod/NVK/AgSbF₆ solution, the formation of AgNPs is also clearly observed in TEM (Fig. 8B). Thus, the **3**/Iod/NVK/AgSbF₆

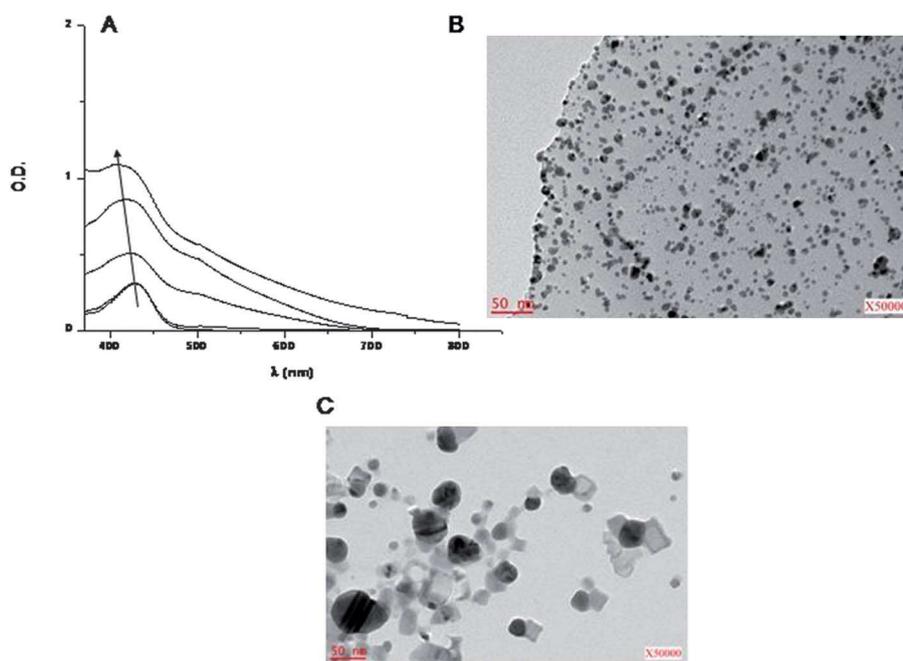


Fig. 8 (A) UV-visible absorption spectra of a **3**/Iod/NVK/AgSbF₆ solution in acetonitrile recorded upon irradiation (laser diode@457 nm; from $t = 0$ to 50 s); (B) observed TEM micrograph for the irradiation of a **3**/Iod/NVK/AgSbF₆ solution (LED bulb at 462 nm, exposure time 5 min) and (C) observed TEM micrograph of an IPN synthesized from a EPOX/TMPTA blend (50%/50%) using **3**/Iod/NVK/AgSbF₆ (laser diode@457 nm; $t = 400$ s; AgSbF₆: 0.2% w/w).

system is able to initiate both the polymerization reactions (see above) and generate the Ag(0) NPs through the easy oxidation of Ph–NVK (r6) as no Ag(0) NP formation is observed when using the 3/Iod/AgSbF₆ system. Accordingly, the synthesized Ag(0) NPs are *in situ* embedded in the synthesized IPN from an acrylate/epoxy blend (Fig. 8C). Other elegant photoinitiating systems based on other radical oxidation processes by Ag⁺ were proposed in ref. 23.



Conclusion

This paper shows that novel push–pull dyes can be designed through an appropriate selection of the donor and acceptor moieties. Some of the newly proposed structures allow efficient ROP of epoxides upon blue light exposure (laser diode 457 nm) or even very soft conditions (low intensity household halogen lamp). Their photochemistry is totally different from that of the parent donor compounds. The primary reactivity in electron transfer reactions is high in all these dyes. Unfortunately, a back electron transfer reaction probably occurs: it governs the relative polymerization ability in ROP and FRP/ROP; the key factor driving this back reaction is, however, not identified yet. The use of these systems opens up a new route for the *in situ* manufacture of Ag(0) NP containing polymers. Indeed, the 1 (to 6)/Iod/NVK photoinitiating systems are stable. A lot of PI/Iod/NVK/Ag⁺ systems should also be obviously stable. They appear to be highly versatile: (i) they can be proposed for high intensity or soft (exposure to visible and low intensity lights) irradiation conditions, (ii) their absorption can be finely tuned over the visible wavelength range using different PIs as most of them can operate through a reaction similar to (r1) and (iii) the same initiating radicals and cations are generated, whatever the kind of PI, through (r2–r4). As PIs, our previously described PI/Iod/NVK systems based on *e.g.* PI = perylene, chromone, acridinedione, indanedione, thiobarbituric, BODIPY, DHP, pyrene, Michler's ketone or dicyanovinyl derivatives⁸ work (i) under Xe–Hg lamps, diode lasers in the 405–635 nm range, blue, white or green LEDs, halogen lamps, (ii) are self stable and (iii) according to the present work, are obviously able to generate Ag(0) NPs *in situ* in a polymer matrix. Other coloured photoinitiators will be proposed in the future.

Acknowledgements

JL thanks the Institut Universitaire de France for the financial support.

References

- 1 J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- 2 K. Dietliker, *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, Sita Technology Ltd, Edinburgh, London, 2002.

- 3 W. A. Green, *Industrial photoinitiators*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- 4 *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, ed. N. S. Allen, Wiley, USA, 2010.
- 5 *Photoinitiated Polymerization*, ed. K. D. Belfied and J. V. Crivello, Washington DC, 2003, ACS Symposium series 847.
- 6 (a) M. Griesser, C. Dvorak, S. Jauk, M. Hofer, A. Rosspeintner, G. Grabner, R. Liska and G. Gescheidt, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1737–1745; (b) Z. Li, M. Siklos, N. Pucher, K. Cicha, A. Ajami, W. Husinsky, A. Rosspeintner, E. Vauthey, G. Gescheidt, J. Stampfl and R. Liska, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 3688–3699; (c) J. Wei and B. Wang, *Macromol. Chem. Phys.*, 2011, **212**, 88–95; (d) H. Matsushima, S. Hait, Q. Li, H. Zhou, M. Shirai and C. E. Hoyle, *Eur. Polym. J.*, 2010, **46**, 1278–1287; (e) F. Sun, N. Zhang, J. Nie and H. Du, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17290–17296; (f) J. Yang, S. Shi, F. Xu and J. Nie, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 323–329; (g) X. Allonas, A. Ibrahim, C. Ley, H. Saimi, J. Bugnet and K. Kawamura, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2011, **24**, 531–534.
- 7 (a) G. Yilmaz, G. Acik and Y. Yagci, *Macromolecules*, 2012, **45**, 2219–2224; (b) J. Kabatc, *Polymer*, 2010, **51**, 5028–5036; (c) H. Tar, D. S. Esen, M. Aydin, C. Ley, N. Arsu and X. Allonas, *Macromolecules*, 2013, **45**, 3266–3272; (d) J. P. Fouassier and J. Lalevée, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2621–2629; (e) S. E. Korkut, G. Temel, D. Karaca Balta, N. Arsu and M. Kasim Şener, *J. Lumin.*, 2013, **136**, 389–394; (f) G. Yilmaz, B. Iskin, F. Yilmaz and Y. Yagci, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 1212–1215; (g) D. Karaca-Balta, G. Temel, N. Okal and Y. Yagci, *Macromolecules*, 2012, **45**, 119–125.
- 8 (a) J. Lalevée, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, F. Morlet-Savary, D. Gigmès, B. Graff and F. Dumur, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 3866–3875; (b) M. A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, D. Gigmès and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3761–3770; (c) M. A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmès, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3332–3341.
- 9 (a) J. Lalevée, M. A. Tehfe, D. Gigmès and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2010, **43**, 6608–6615; (b) J. Lalevée, M. A. Tehfe, A. Zein-Fakih, B. Ball, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff and J. P. Fouassier, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 802–806.
- 10 (a) P. Tordo, Spin-trapping: recent developments and applications, *Electron Spin Resonance*, ed. N. M. Atherton, M. J. Davies and B. C. Gilbert, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 1998, vol. 16; (b) *Landolt Bornstein: Magnetic Properties of Free Radicals*, ed. H. Fischer, Springer Verlag, Berlin, 2005, vol. 26d; (c) H. Chandra, I. M. T. Davidson and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1983, **79**, 2705–2711; (d) A. Alberti, R. Leardini, G. F. Pedulli, A. Tundo and G. Zanardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1983, **113**, 869–871.
- 11 D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 1970, **8**, 259–265.
- 12 J. Lalevée, A. Dirani, M. El Roz, B. Graff, X. Allonas and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2008, **41**, 2003–2010.
- 13 (a) J. Lalevée, M. A. Tehfe, F. Dumur, D. Gigmès, F. Morlet-Savary, B. Graff and J. P. Fouassier, *Macromol. Rapid*

- Commun.*, 2013, **34**, 239–245; (b) M. A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, J. L. Clément, D. Gignes, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2013, **46**, 736–746; (c) M. A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gignes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4454–4460.
- 14 (a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. J. Stratmann, C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. E. Head-Gordon, S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B-2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003; (b) J. B. Foresman and A. Frisch, in *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., 2nd edn, 1996.
- 15 P. G. Seybold, M. Gouterman and J. Callis, *Photochem. Photobiol.*, 1969, **9**, 229–242.
- 16 D. A. Tasis, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis and S. Strenken, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 4274–4280.
- 17 X. J. Hou, P. Quan, T. Holtzl, T. Veszpremi and M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem.*, 2005, **109**, 10396–10402.
- 18 (a) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, New-York, 1991; (b) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York, 1969.
- 19 J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2011, **43**, 10191–10195.
- 20 J. Lalevée, F. Dumur, C. R. Mayer, D. Gignes, G. Nasr, M. A. Tehfe, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4134–4141.
- 21 Y. Hua and J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**, 3697–3709.
- 22 (a) A. Taleb, C. Petit and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2214–2220; (b) S. Link and M. A. El-Sayed, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, **54**, 331–366; (c) I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 83–90; (d) D. L. Van Hynning, W. G. Klemperer and C. F. Zukoski, *Langmuir*, 2001, **17**, 3120–3127; (e) S. He, J. Yao, P. Jiang, D. Shi, H. Zhang, S. Xie, S. Pang and H. Gao, *Langmuir*, 2001, **17**, 1571–1575.
- 23 (a) J. C. Scaiano, P. Billone, C. M. Gonzalez, L. Maretti, M. L. Marin, K. L. McGilvray and N. Yuan, *Pure Appl. Chem.*, 2009, **81**, 635–647; (b) K. L. McGilvray, M. R. Decan, D. Wang and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15980–15981; (c) M. L. Marin, K. L. McGilvray and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16572–16584; (d) K. G. Stamplecoskie and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3913–3920; (e) R. Souane, M. A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gignes and J. P. Fouassier, *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, **211**, 1441–1445; (f) M. Sangermano, Y. Yagci and G. Rizza, *Macromolecules*, 2007, **40**, 8827–8829; (g) Y. Yagci, M. Sangermano and G. Rizza, *Polymer*, 2008, **49**, 5195–5198; (h) Y. Yagci, M. Sangermano and G. Rizza, *Chem. Commun.*, 2008, 2771–2773; (i) E. Nehlig, R. Schneider, L. Vidal, G. Clavier and L. Balan, *Langmuir*, 2012, **28**, 17795–17802.

CHAPITRE II : DE NOUVEAUX COLORANTS PUSH-PULL DÉRIVÉS DE CÉTONE DE MICHLER POUR LA POLYMERISATION RADICALAIRE ET CATIONIQUE SOUS LUMIÈRE VISIBLE

1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, d'autres colorants de type push-pull seront aussi présentés. Ces molécules présentent une large absorption dans le visible et sont capables d'agir comme des photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire et/ou cationique. Ces structures sont la suite logique de celles présentées dans le chapitre précédent.

Généralement, les cétones aromatiques basées sur les composés (benzophénone, thioxanthone, anthraquinone, fluorénone, céto-coumarines, et camphorquinone...) ont largement été exploitées comme photoamorceurs (**PA**) (voir des exemples dans le livre [1], les revues [2,3] ou les articles récents dans ce domaine [4,5]).

Parmi les photoamorceurs (**PA**) récemment développés et fortement absorbant dans la gamme des longueurs d'onde du visible [6], les dérivés de cétone de Michler du type push-pull apparaissent comme des composés intéressants. En effet, une série de colorants bifonctionnels dérivés de la cétone de Michler a déjà été étudiée dans notre laboratoire [7]. L'étude a montré un effet important de la structure moléculaire sur la performance finale du photoamorceur dans les réactions de photopolymérisation. En vue de développer des structures plus efficaces, l'étude de nouveaux dérivés de cétone de Michler avec une délocalisation plus prononcée par rapport à la première série sera au cœur de ce travail. Ces derniers sont basés sur une structure du type push-pull.

Les nouveaux photoamorceurs proposés présentent des bandes d'absorption dans le visible (400-700nm) et ils sont caractérisés par des coefficients d'extinction molaire très élevés. De plus, ils sont très réactifs pour amorcer la polymérisation radicalaire des acrylates, la polymérisation cationique d'époxyde ainsi que la synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (**RIP**) ou Interpenetrated Polymer Network (**IPN**) en langue anglo-saxonne.

Partie II

Chapitre II : De nouveaux colorants push-pull dérivés de cétone de Michler pour la polymérisation radicalaire et cationique sous lumière visible

Dans cette partie, l'amorçage de la polymérisation sera étudié grâce à un suivi de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**RT-FTIR**). De plus, les mécanismes chimiques sont étudiés par différentes techniques : la photolyse, la fluorescence et la résonance paramagnétique électronique (**RPE**).

2. MOLÉCULES ÉTUDIÉES :

Dans cette partie, nous avons sélectionné des molécules push-pull dérivées de cétone de Michler (**Schéma 1**). Ils comportent des fragments accepteurs et donneurs d'électron, ce qui est caractéristique des molécules push-pull. Ces composés ont été synthétisés à l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille en collaboration avec le Dr. Frédéric Dumur.

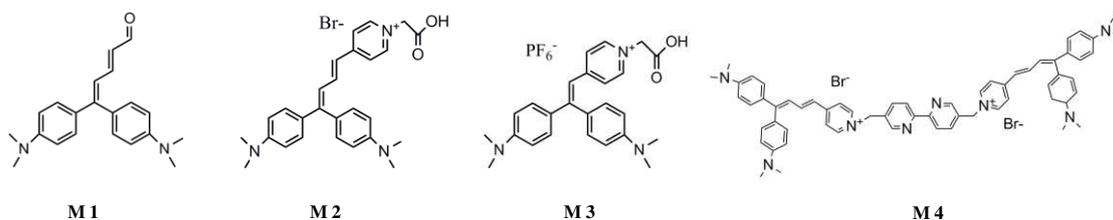


Schéma 1 : Les molécules push-pull dérivées de cétone de Michler.

Les composés **MDEA**, **NVK**, **R-Cl** et **Iod** représentés dans le **Schéma 2** sont fournis par Sigma-Aldrich et ils sont utilisés comme additifs. **EPOX** et **TMPTA** sont fournis par Allnex et ils sont utilisés comme des monomères représentatifs pour la polymérisation cationique et la polymérisation radicalaire, respectivement.

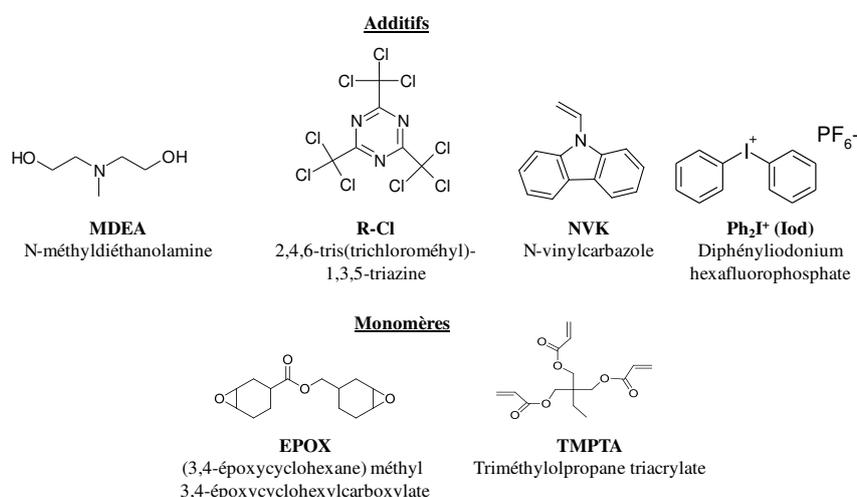


Schéma 2 : Monomères et additifs utilisés.

3. EFFICACITÉ EN POLYMÉRISATION CATIONIQUE DU SYSTÈME COLORANT/IOD/NVK :

La **Figure 1** montre le profil de polymérisation d'une résine époxy sous air, pour une irradiation avec la diode laser à 457 nm. Le système à deux composants **M1/Iod** est efficace (45% de conversion). L'efficacité de ce système est cependant renforcée en présence d'un additif tel que le **NVK**, avec une vitesse de polymérisation plus rapide, et un temps d'inhibition plus faible. Par conséquent, un système à trois composants colorant/**Iod**/**NVK** est efficace pour amorcer la polymérisation cationique. Le système **M3/Iod** n'est pas efficace.

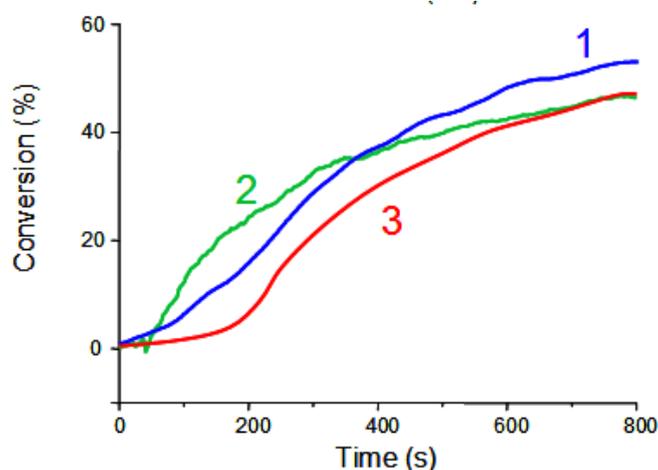


Figure 1 : Profils de photopolymérisation de l'EPOX sous air; pour une irradiation avec la diode laser à 457 nm en présence de (1) **M1/Iod/NVK** (0.3%/2%/3% w/w); (2) **M3/Iod/NVK** (0.3%/2%/3% w/w); et (3) **M1/Iod** (0.3%/2% w/w).

4. EFFICACITÉ EN POLYMÉRISATION RADICALAIRE DU SYSTÈME COLORANT/MDEA/R-CI :

La polymérisation du système **M1/MDEA** et **M3/MDEA** (**MDEA** est utilisé comme co-amorceur) dans un monomère acrylique (**TMPTA**) a été également testée. Cette interaction colorant/**MDEA** assure une bonne polymérisation en laminé (**Figure 2**). Ces systèmes à deux composants présentent des conversions finales quasi-similaires (**Cf** ~ 50%) après 800s irradiation, mais des vitesses de polymérisation (**Rp**) faibles. De manière

remarquable, les profils de polymérisation sont plus favorables en présence de triazine (**R-CI**). La triazine a montré un effet additif significatif (**Cf** et **Rp** élevées).

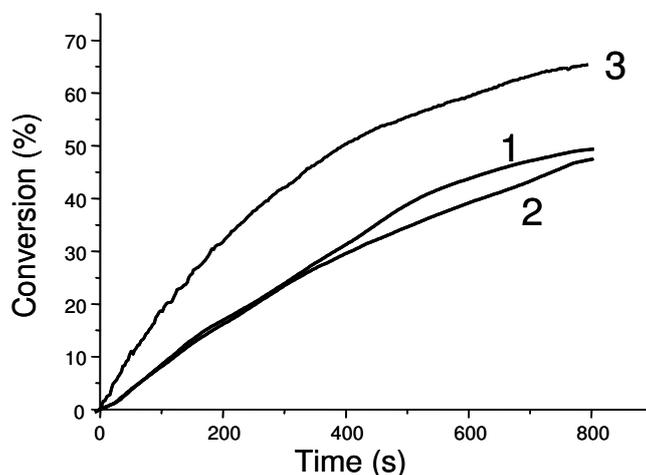


Figure 2 : Profils de photopolymérisation du **TMPTA** en laminé; pour une irradiation avec la diode laser à 457 nm en présence de: (1) **M1/MDEA** (0.3%/4% w/w); (2) **M3/MDEA** (0.3%/4% w/w); et (3) **M1/MDEA/R-CI** (0.3%/4%/2% w/w).

Un réseau interpénétré de polymère (**RIP**) est facilement formé par une polymérisation simultanée du mélange **EPOX /TMPTA** (50%/50% w/w) en présence du **M1/Iod/NVK**. Cela reflète une grande efficacité d'amorçage.

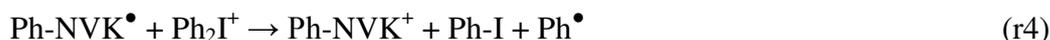
5. MÉCANISMES RÉACTIONNELS :

L'étude des mécanismes réactionnels a été centrée sur les colorants **M1** et **M3**, car ils sont les plus réactifs dans les réactions de polymérisation.

M1 présente une photolyse plus rapide que **M3**. Lors d'une irradiation avec la lampe halogène, la photolyse de **M1/Iod** montre que le colorant **M1** peut être oxydé par le sel d'iodonium (r1) permettant la formation de PhI , $\text{M1}^{\bullet+}$ et Ph^{\bullet} (provenant d'une coupure rapide de $\text{Ph}_2\text{I}^{\bullet}$ (r2)), r1 et r2 sont aussi en plein accord avec les résultats d'expériences de **RPE**. En présence de **NVK**, un radical Ph-NVK^{\bullet} se forme (r3), ce radical s'oxyde facilement en présence de Ph_2I^+ (r4) donnant lieu à un cation Ph-NVK^+ qui peut amorcer la polymérisation cationique par ouverture du cycle époxy (r5). Les séquences r3-r5 sont observées comme celles observées avec les autres systèmes (voir chapitre précédent).

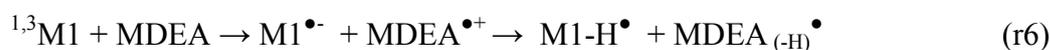
Partie II

Chapitre II : De nouveaux colorants push-pull dérivés de cétone de Michler pour la polymérisation radicalaire et cationique sous lumière visible



Les espèces amorçantes de la polymérisation cationique sont $M1^{\bullet+}$ et $Ph-NVK^+$.

En présence d'amine (**MDEA**) et/ou triazine (**R-Cl**), le mécanisme réactionnel est alors représenté par les réactions r6-r10.



Les espèces amorçantes de la polymérisation radicalaire sont $MDEA_{(-H)}^{\bullet}$ et R^{\bullet} .

6. CONCLUSION :

Les résultats obtenus dans cette partie justifient l'intérêt porté à l'utilisation des dérivés de cétone de Michler ayant une structure push-pull. Ces dérivés en combinaison avec le sel d'iodonium et/ou la **MDEA**, donnent des excellents profils de polymérisation pour des polymérisations cationique et radicalaire sous irradiation avec une diode laser à 457 nm. Ce travail est présenté plus en détail dans l'article associé.

Le développement d'autres systèmes amorceurs ayant une performance d'amorçage similaire voire une meilleure efficacité est un point important qui sera au cœur des chapitres suivants.

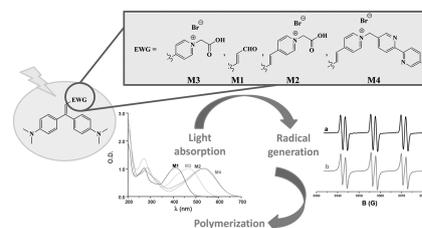
RÉFÉRENCES

- 1) a) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**; b) J.V. Crivello, Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**; c) K. Dietliker, A compilation of photoinitiators commercially available for UV today, SITA Technology Ltd.: London, UK, **2002**;
- 2) a) B.M. Monroe, G.C. Weed, Chem. Rev. **1993**, 93, 435; b) N.S. Allen, Photochemistry, **2007**, 36, 232; c) J.P. Fouassier, «Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods», Eds. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 1, 49.
- 3) a) H. Bloch, A. Ledwith, A.R. Taylor, Polymer, **1971**, 12, 271; b) M. Biondic, S. Giacomello, R.E. Bassells, M.V. Encinas, E.A. Lissi, J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. **1996**, 34, 1941; c) L. Angiolini, D. Caretti, E. Corelli, C. Carlini, J. Appl. Polym. Sci. **1995**, 55, 1477; d) H. Tan, D. Yang, M. Xiao, J. Han, J. Nie, J. Appl. Polym. Sci. **2009**, 111, 1936; e) H. Wang, J. Wei, X. Jiang, J. Yin, Macromol. Chem. Phys. **2006**, 207, 1080; f) G. Yilmaz, B. Aydogan, G. Temel, N. Arsu, N. Moszner, Y. Yagci, Macromolecules, **2010**, 43, 4520.
- 4) a) J. Bai, Z. Shi, J. Appl. Polym. Sci. **2013**, 128, 1785; b) D.K. Balta, N. Arsu, J. Photochem. Photobiol., A, **2013**, 257, 54; c) T. Haja, D.S. Esen, M. Aydin, C. Ley, N. Arsu, X. Allonas, Macromolecules, **2013**, 46, 3266; d) M. Sangermano, F. Sordo, A. Chiolerio, Y. Yagci, Polymer, **2013**, 54, 2077; e) J. Yang, R. Tang, S. Shi, J. Nie, Photochem. Photobiol. Sci. **2013**, 12, 923.
- 5) a) P. Xiao, F. Dumur, T.T. Bui, F. Goubard, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, ACS Macro Lett, **2013**, 2, 736; b) M.A. Tehfe, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Polym. Chem. **2013**, 4, 4234.
- 6) a) J. Lalevée, M.A. Tehfe, F. Dumur, D. Gigmes, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, Macromol. Rapid Commun. **2013**, 34, 239; b) M.A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, Macromolecules, **2012**, 45, 4454.
- 7) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Macromolecules, **2013**, 46, 3761.

Michler's Ketone as an Interesting Scaffold for the Design of High-Performance Dyes in Photoinitiating Systems Upon Visible Light

Haifaa Mokbel, Frédéric Dumur, Bernadette Graff, Cédric R. Mayer, Didier Gigmes, Joumana Toufaily, Tayssir Hamieh, Jean-Pierre Fouassier, Jacques Lalevée*

Four new push–pull dyes derived from Michler's ketones are investigated. These dyes, based on a donor– π –acceptor (D– π –A) structure, exhibit a tunable character according to the electron-withdrawing ability of the acceptor used. The new proposed structures can be used in high-performance photoinitiating systems. Remarkably, two of them are characterized by an excellent reactivity to initiate the free-radical polymerization of acrylates, the ring-opening polymerization of epoxides, as well as the synthesis of interpenetrating polymer networks (IPNs) under exposure to a laser diode at 457 nm. The chemical mechanisms are investigated by steady-state photolysis, fluorescence, and electron spin-resonance (ESR) experiments.

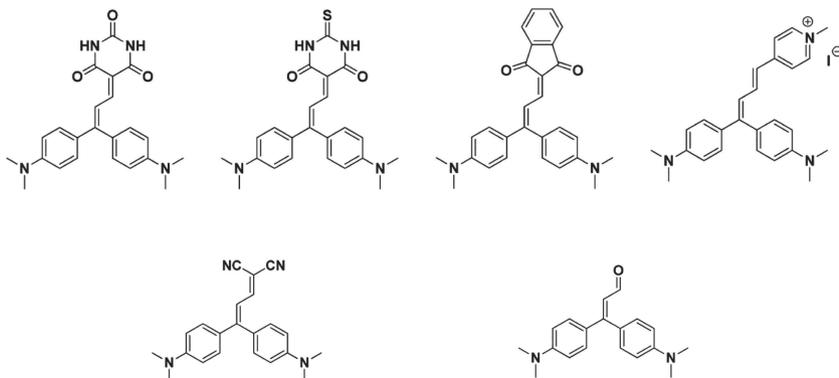


H. Mokbel, B. Graff, Prof. J. Lalevée
 Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M – UMR
 CNRS 7361 – UHA; 15, Rue Jean Starcky, 68057,
 Mulhouse Cedex, France
 E-mail: jacques.lalevee@uha.fr
 Dr. F. Dumur, Dr. D. Gigmes
 Aix-Marseille Université, CNRS, Institut de Chimie Radicale,
 UMR 7273, F-13397, Marseille, France
 Dr. F. Dumur
 Univ. Bordeaux, CNRS, IMS, UMR 5218, F-33400, Talence, France
 H. Mokbel, Dr. J. Toufaily, Prof. T. Hamieh
 Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et
 Méthodes analytiques (MCEMA-CHAMSI)
 EDST, Université Libanaise, Campus Hariri, Hadath,
 Beyrouth Liban
 Prof. C. R. Mayer
 Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes de Versailles LISV – EA
 4048, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines,
 10/12 Avenue de l'Europe, 78140, Vélizy, France
 Prof. J.-P. Fouassier
 Formerly ENSCMU-UHA, 3 Rue Alfred Werner, 68093,
 Mulhouse, France

1. Introduction

The search of photoinitiators (PIs) of polymerization remains an exciting topic for the synthesis of polymers upon very low light intensities and/or visible light sources.^[1,2] Visible light is safer and cheaper than UV light and can be attractive in many fields (laser imaging, medicine, dentistry, nanotechnology, optics...). Michler's ketone itself (4,4'-dimethylamino benzophenone) is a well-known early example of very effective PIs.^[1,2] However, it mostly required a UV light excitation. Many other ketones (benzophenone, fluorenones, anthraquinones, anthrones, ketocoumarins, thioxanthenes, di-ketones, camphorquinone, chromones, and indanediones...) were also reported (see examples in books,^[2] review papers,^[3] and typical^[4] or recent articles in this area)^[5,6]; some of them can be considered as standards in Industry.^[2c,h]

Among our newly developed strongly absorbing PIs in the visible wavelength range,^[7] Michler's ketone derivatives (MKDs) based on a push–pull structure appeared as



■ Scheme 1. Previously investigated compounds.

interesting compounds (Scheme 1).^[8] Indeed, in our previous proposed series based on stilbazolium like dyes, a huge effect of the molecular structure on the final performance as PIs in photopolymerization reactions was noted. In order to develop ever more efficient structures, novel MKDs (Scheme 2) with an extended delocalization compared to the first series are proposed here. Their use in two- and three-component photoinitiating systems (PIS) for the dye-photosensitized free radical polymerization (FRP) of acrylates and cationic polymerization (CP) of epoxides upon exposure to a 457 nm laser diode will be investigated. The synthesis of interpenetrated polymer networks will also be checked. The photochemical mechanisms as well as the formation of the radicals and the ions in these PISs will be discussed in detail.

2. Experimental Section

2.1. Synthesis of the Different Photoinitiators

All reagents and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy was performed by the Spectropole of Aix-Marseille University. ESI mass spectral analyses were recorded with a 3200 QTRAP (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. The high-resolution mass spectrometry (HRMS) analysis was performed with a QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. Elemental analyses were recorded with a Thermo Finnigan EA 1112 elemental analysis apparatus driven by the Eager 300 software. ¹H and ¹³C NMR spectra were determined at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker Avance 400 spectrometer of the Spectropole: ¹H (400 MHz) and ¹³C (100 MHz). The ¹H chemical shifts were referenced to the solvent peak CDCl₃ (7.26 ppm), DMSO (2.49 ppm) and the ¹³C chemical shifts were referenced to the solvent peak CDCl₃ (77 ppm), DMSO (49.5 ppm). All these dyes were prepared with analytical purity up to accepted standards for new organic compounds (>98%), which was checked by high field NMR analysis. **M1**, **M4**, 4-((*E*)-1-(4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl)-4-(pyridin-4-yl)buta-1,3-dienyl)-*N,N*-dimethylaniline and 4-[2,2-*bis*-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-vinyl]-pyridine,

respectively, used as intermediates for the syntheses of **M2** and **M3** were prepared as previously reported.^[9]

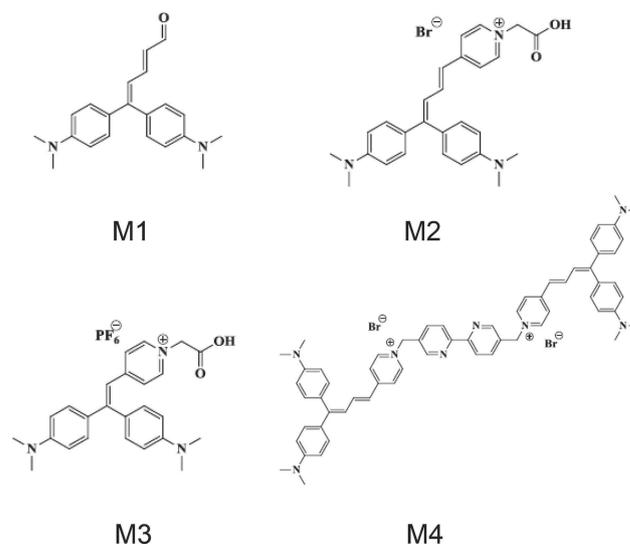
2.1.1. Synthesis of (*E*)-4-(4,4-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)buta-1,3-dien-1-yl)-1-(carboxymethyl)pyridin-1-ium bromide **M2**

(*E*)-4,4'-(4-(Pyridin-4-yl)buta-1,3-diene-1,1-diyl)bis(*N,N*-dimethylaniline) (0.5 g, 1.35 mmol) and bromoacetic acid (0.2 g, 1.44 mmol) in acetonitrile (25 mL) were heated at 60 °C for a night (see Scheme 3). After evaporation of the volatiles, the residue was suspended in acetone and addition of

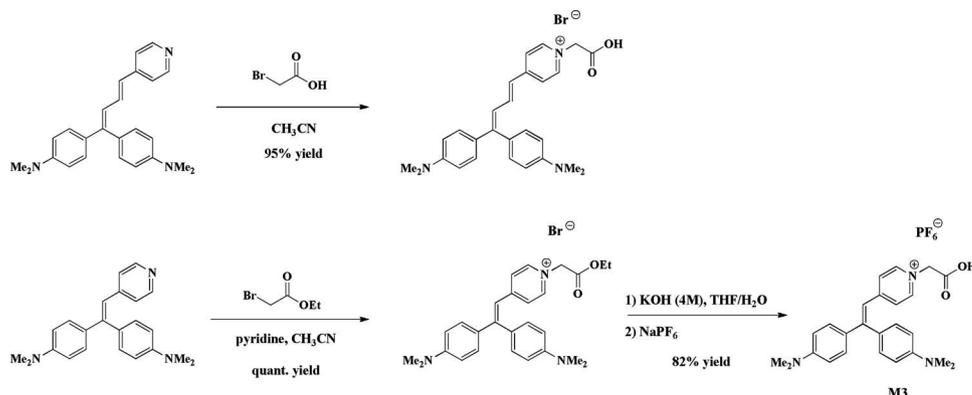
ether precipitated a violet solid, which was washed several times with ether and dried under vacuum (0.72 g, 95% yield). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ): 2.97 (s, 6H), 3.01 (s, 6H), 6.34 (s, 2H), 6.71 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 6.82 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.85–6.90 (m, 2H), 7.10 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.22 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.47–7.63 (m, 3H), 7.88 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 8.59 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ): 40.7, 41.1, 59.6, 112.9, 122.6, 125.0, 129.4, 130.2, 131.8, 132.0, 132.4, 132.5, 134.1, 141.5, 145.3, 149.9, 150.8, 152.9, 153.9, 167.0, 168.5; HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 428.2333 found: 428.2335 (*M*⁺ detected).

2.1.2. Synthesis of 4-(2,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)vinyl)-1-(2-ethoxy-2-oxoethyl)pyridin-1-ium bromide

4-[2,2-*bis*-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-vinyl]-pyridine (0.5 g, 1.45 mmol) and ethyl bromo-acetate (0.8 mL, 5 eq., 7.25 mmol) were dissolved in 50 mL acetonitrile and the reaction mixture was refluxed until disappearance of the pyridine (1.5 h). After cooling, the solvent was removed under reduced pressure. Addition of acetonitrile followed by addition of ether precipitated the brown solid, which was filtered, washed several times with ether, and dried in vacuum. The product was obtained in quantitative yield. ¹H NMR



■ Scheme 2. Investigated compounds.



■ Scheme 3. Synthetic procedure.

(CDCl₃, δ): 1.30 (t, 3H, *J* = 6.5 Hz), 3.05 (s, 6H), 3.08 (s, 6H), 4.26 (q, 2H, *J* = 6.5 Hz), 5.92 (s, 2H), 6.65–6.73 (m, 5H), 7.04 (d, 2H, *J* = 7 Hz), 7.22 (d, 2H, *J* = 7 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 5 Hz), 8.61 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 14.1, 15.3, 59.2, 62.9, 65.8, 111.6, 112.2, 116.1, 124.7, 128.6, 131.0, 131.5, 143.7, 151.4, 151.9, 155.9, 159.2, 166.6; HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 430.2489 found: 430.2492 (M⁺ detected).

2.1.3. Synthesis of 4-(2,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)vinyl)-1-(carboxymethyl)pyridin-1-ium Hexafluorophosphate **M3**

4-(2,2-bis(4-(Dimethylamino)phenyl)vinyl)-1-(2-ethoxy-2-oxoethyl)pyridin-1-ium bromide (2 g, 3.92 mmol) was suspended in a mixture of aq. KOH (4 M) and THF (20 mL/20 mL) and the reaction was refluxed for 2 h. After cooling, diluted aq. HCl was added until pH 7 and the solvents were removed in vacuum. The residue was dissolved in CH₂Cl₂, the organic phase was washed several times with water, dried over magnesium sulfate, and the volatiles removed in vacuum. The residue was dissolved in a minimum of dichloromethane (DCM), and addition of petroleum ether precipitated the molecule. It was isolated as a brown solid. For metathesis with NaPF₆, the previous solid was suspended in a minimum of CH₂Cl₂ and addition of an aqueous solution of NaPF₆ precipitated a solid, which was filtered off, washed several times with water, and dried under vacuum (1.76, 82% yield). ¹H NMR (CD₃CN, δ): 2.97 (s, 6H), 2.98 (s, 6H), 4.61 (s, 2H), 6.72 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz), 6.78 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz), 6.93 (s, 1H), 6.99 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz), 7.24 (d, 2H, *J* = 5 Hz), 7.27 (d, 2H, *J* = 5 Hz), 8.37 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz); ¹³C NMR (CD₃CN, δ): 40.4, 40.5, 62.2, 112.5, 113.3, 117.2,

118.5, 125.5, 125.8, 129.2, 131.6, 132.3, 144.2, 152.5, 153.0, 155.8, 158.5, 170.4; HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 402.2176 found: 402.2173 (M⁺ detected).

2.2. Chemical Compounds

N-Methyldiethanolamine (MDEA), 2,4,6-tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazine (R-Cl), *N*-vinylcarbazole (NVK), and diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph₂I⁺ or Iod) were obtained from Aldrich and used with the best purity available (Scheme 4). (3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX; Uvacure 1500) and trimethylol-propane triacrylate (TMPTA) were obtained from Cytec (Scheme 4). EPOX and TMPTA were selected as benchmark monomers.

2.3. Irradiation Sources

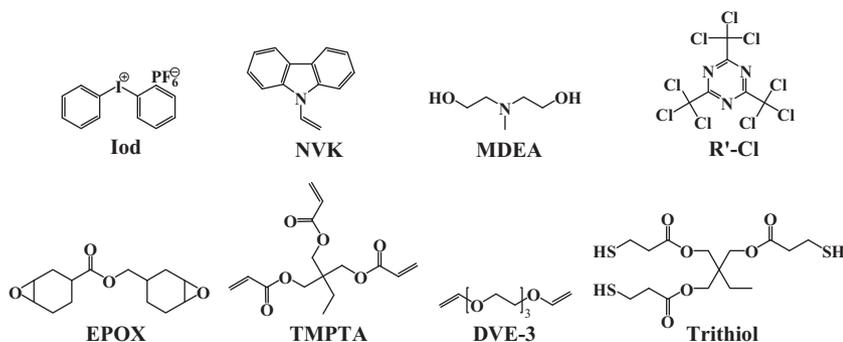
Two light sources were used: i) a halogen lamp (Fiber-Lite, DC-950) giving polychromatic light (incident light intensity: *I*₀ ≈ 12 mW cm⁻²; in the 370–800 nm range); ii) a laser diode delivering monochromatic light at 457 nm (*I*₀ ≈ 100 mW cm⁻²). The emission spectra for these are given in ref.^[10]

2.4. Free Radical Photopolymerization (FRP)

Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA from Cytec) was used as a low-viscosity monomer. The experiments were carried out in laminate. The films (25-μm thick) deposited on a BaF₂ pellet were irradiated (see the irradiation sources). The evolution of the double bond content was continuously followed by real-time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100) at about 1630 cm⁻¹ as in ref.^[11]

2.5. Cationic Polymerization and Free-Radical-Promoted Cationic Polymerization (FRPCP)

The two- and three-component PIS are based on dye/Iod (0.3%:2%, w/w) and dye/Iod/NVK



■ Scheme 4. Additives and monomers.

(0.3%:2%:3%, w/w), respectively. The experimental conditions are given in the figure captions. The residual weight content is related to the monomer. The photosensitive formulations (25 μm thick) were deposited on a BaF_2 pellet under air. The evolution of the epoxy group contents was continuously followed by real-time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100) at about 790 cm^{-1} .

2.6. Computational Procedure

Molecular orbital calculations were carried out with the Gaussian 03 suite of programs. The electronic absorption spectra for the different compounds were calculated with the time-dependent density functional theory at B3LYP/6-31G* level on the relaxed geometries calculated at UB3LYP/6-31G* level.

2.7. Electron Spin-Resonance Spin Trapping (ESR-ST) Experiments

The ESR-ST experiments were carried out using an X-Band spectrometer (MS 400 Magnettech). The radicals were produced at RT upon a halogen lamp exposure under N_2 and trapped by phenyl-*N*-tbutylnitron (PBN) according to a procedure described in detail in refs.^[12,13] The ESR spectra simulations were carried out with the PEST WINSIM program.

2.8. Fluorescence Experiments

The fluorescence properties of the compounds were studied using a JASCO FP-750 spectrometer.

2.9. Redox Potentials

The redox potentials (E_{ox} vs. saturated calomel electrode (SCE)) were measured in acetonitrile by cyclic voltammetry with tetrabutyl-ammonium hexafluorophosphate 0.1 M as a supporting electrolyte. The free energy change ΔG_{et} for an electron transfer reaction is calculated from the classical Rehm–Weller equation (Equation 1^[14]) where E_{ox} , E_{red} , E_s , and C are the oxidation potential of the donor, the reduction potential of the acceptor, the excited state energy, and the coulombic term for the initially formed ion pair, respectively. C is neglected as usually done in polar solvents.^[15]

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_s + C \quad (1)$$

3. Results and Discussion

3.1. Light Absorption Properties of the New Dyes

The ground-state absorption spectra of the new proposed dyes (Figure 1) allow a large and efficient matching with the emission spectrum of the 457 nm laser diode as exemplified by the available high molar extinction coefficients (e.g., ca. $10\,400$ and $11\,500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ for M1 and M3, respectively, at 457 nm).

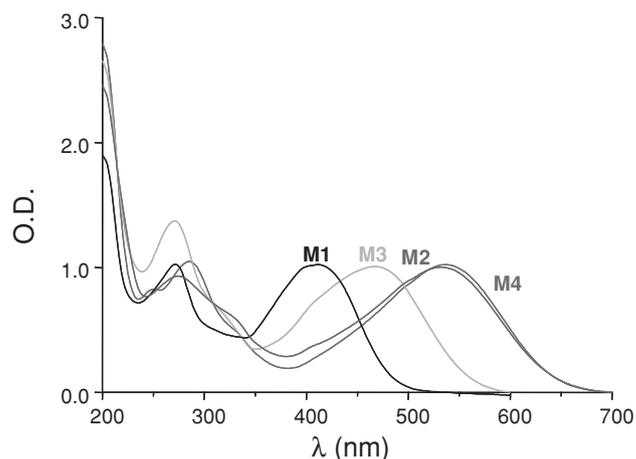


Figure 1. UV-vis absorption spectra of the different dyes in acetonitrile.

Molecular orbital (MO) calculations (Figure 2) show that the lowest energy transition (that exhibits a $\pi \rightarrow \pi^*$ character) involves strongly delocalized highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The HOMO and LUMO of M1 and M2 are mainly localized on the donor (dimethylamino phenyl moiety) and the acceptor fragments, respectively. This highlights a charge transfer character in agreement with a push–pull structure. This latter behavior is more clearly observed for M2. For M3 and M4, strong delocalization over all the π system can be found (Figure 2). Based on the possible mesomeric structures, a non-equivalent contribution of the two dimethylaminophenyl moiety to the charge delocalization can occur as evidenced for M3.^[9]

3.2. Cationic Photopolymerization

Some pyridinium salts were reported as elegant cationic PIs^[21,22] upon UV light, however, M3 that is also formally a pyridinium salt does not work upon visible light (see below). The best conversion–time profiles of the epoxy monomer (EPOX) under air upon the 457 nm laser diode irradiation are shown in Figure 3. The ROP reaction in the presence of M1/Iod is quite efficient ($\approx 45\%$ conversion). The presence of NVK improves the polymerization profiles ($\approx 50\%$ conversion; see Figure 3 curve 1 or curve 2 vs. curve 3); M3/Iod does not work). The dye is really required for an efficient photosensitization process as the NVK/Iod two-component system cannot initiate any polymerization at 457 nm. No polymerization occurs, unfortunately, using dye/Iod or dye/Iod/NVK with dye = M2 or M4 although these dyes exhibit a very interesting absorption (400–600 nm).

3.3. Free Radical Photopolymerization of Acrylates

A quite slow polymerization of TMPTA in laminate under a laser diode irradiation at 457 nm (Figure 4) is noted when

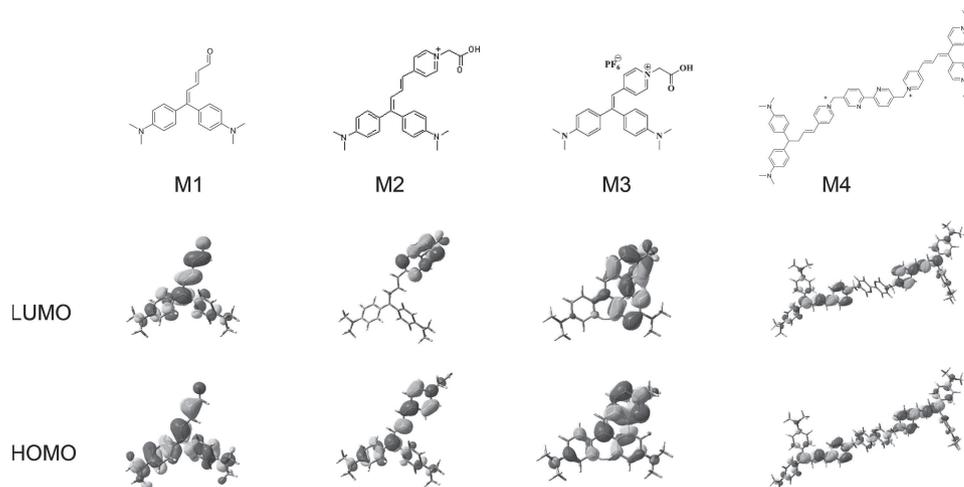


Figure 2. Contour plots of HOMOs and LUMOs for M1 to M4; structures optimized at B₃LYP/6-31G* level.

using M1/MDEA or M3/MDEA but a relatively good conversion can be reached (45% after 800 s). The presence of a triazine (R-Cl) still improves the polymerization profile

(65% conversion vs. 45%; Figure 4, curve 3 vs. curve 1). For the reference system camphorquinone/ethylidimethylaminobenzoate (0.5%:2%, w/w), a lower conversion is reached upon 400 s of a 457 nm laser diode irradiation (\approx 46% vs. \approx 55% for M1/MDEA/R-Cl). This result highlights the high reactivity of the proposed system.

3.4. Hybrid Cure: Photopolymerization of TMPTA/EPOX Blends

A concomitant radical/CP of a TMPTA/EPOX blend (50%:50%, w/w) readily occurs in a one-step hybrid cure procedure upon exposure at 457 nm (Figure 5; 45% and 55% conversion for the epoxide and the acrylate, respectively). A tack free coating is obtained at $t = 800$ s.

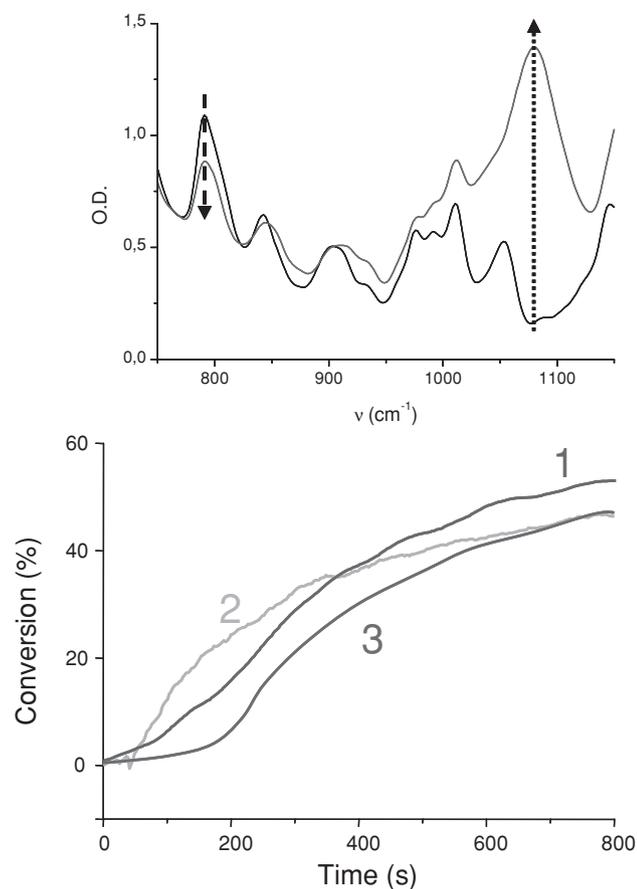


Figure 3. Photopolymerization profiles of EPOX under air; upon laser diode at 457 nm exposure in the presence of: 1) M1/Iod/NVK (0.3%/2%/3%, w/w); 2) M3/Iod/NVK (0.3%/2%/3% w/w), and 3) M1/Iod (0.3%/2% w/w). Inset: evolution of the IR spectra during the course of the photopolymerization reaction for (1).

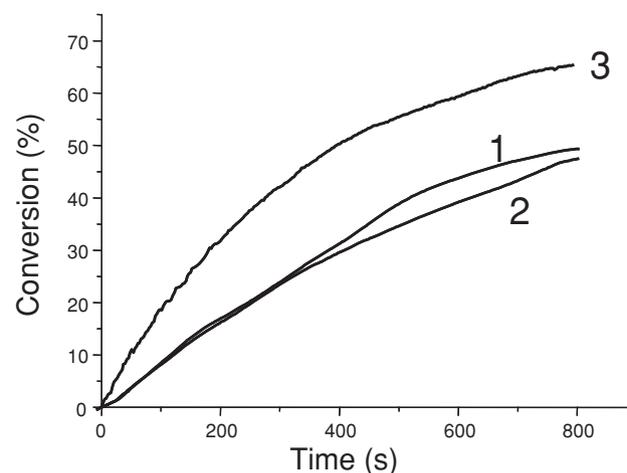


Figure 4. Photopolymerization profiles of TMPTA in laminate upon the 457 nm laser diode exposure in the presence of 1) M1/MDEA (0.3%/4%, w/w); 2) M3/MDEA (0.3%/4% w/w); 3) M1/MDEA/R-Cl (0.3%/4%/2% w/w).

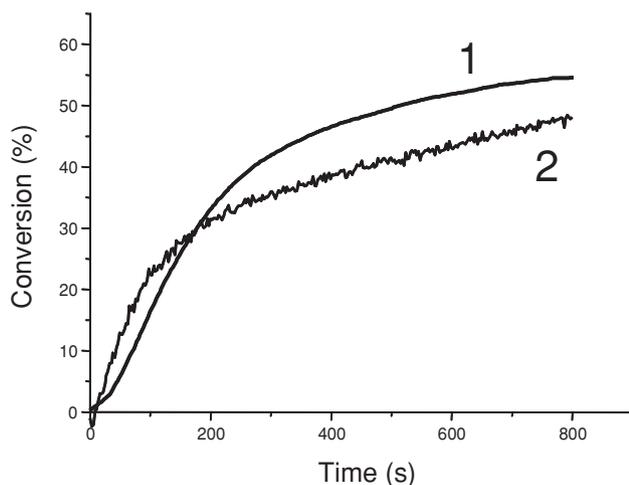


Figure 5. Photopolymerization profiles of a TMPTA/EPOX blend upon exposure to a laser diode at 457 nm, in laminate; initiating system: M1/Iod/NVK (0.3%/2%/3% w/w); 1) TMPTA conversion and 2) epoxide conversion.

3.5. Chemical Mechanisms for the Dye-Photosensitized Polymerizations

The mechanistic investigation is restricted to the two active compounds of the series (M1 and M3). When exposed to the halogen lamp, a very fast bleaching of the M1/Iod solution is found (Figure 6A). It results r1 from the oxidation of M1 by Iod leading to PhI, $M1^{\bullet+}$, and a phenyl radical Ph^{\bullet} (originating from the subsequent very fast cleavage of Ph_2I^{\bullet} in r2).^[1] Upon identical absorbed light intensities, the photolysis of the M1/Iod solution is much faster than that of M3/Iod (Figure 6A vs. Figure 6B). The occurrence of the r1 and r2 reactions is also clearly supported by ESR-ST experiments (Figure 7; Ph^{\bullet} is clearly formed: the hyperfine coupling constants hfc , $a_N = 14.2$ G and $a_H = 2.2$ G, agree with the known data for the PBN/ Ph^{\bullet} adduct).^[12] ESR experiments (Figure 7) suggest that the absorption observed at about 650 nm upon photolysis of

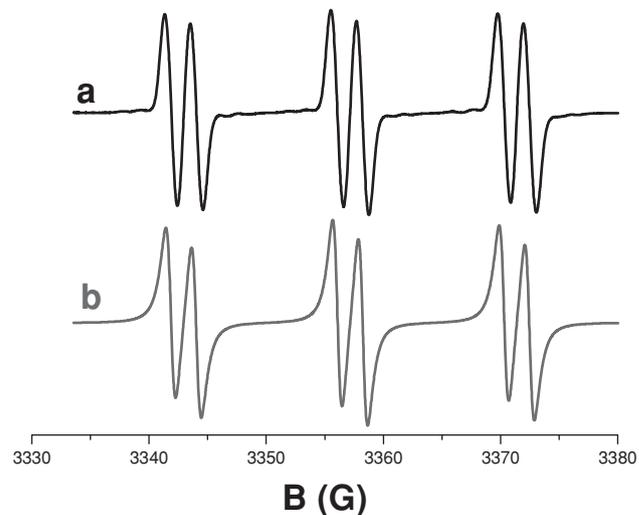


Figure 7. ESR-spin trapping spectrum of M1/Iod; [Iod] = 0.01 M; in *tert*-butylbenzene; halogen lamp exposure; under N_2 ; a) experimental and b) simulated spectra. Phenyl-*N-tert*-butylnitron (PBN) is used as spin trap.

M1/Iod (Figure 6A) can be potentially ascribed to $dye^{\bullet+}$ or a by-side product of r1. The calculated free energy change ΔG_{et} for the $^1dye/Ph_2I^+$ electron transfer reaction is favorable ($\Delta G = -1.78$ eV and -1.47 for M1/Iod and M3/Iod, respectively; Table 1; $E_{red}(Iod) \approx -0.2$ V).^[1] In the presence of NVK, the r3–r5 sequence is expected as observed in other dye-based initiating systems.^[16] This is confirmed here through the formation of the NVK radicals ($Ph-NVK^{\bullet}$) upon irradiation of M1/Iod/NVK ($a_N = 14.3$ G; $a_H = 2.5$ G in agreement with).^[16] As previously discussed in other related systems,^[16,17] the NVK^+ cation is easily formed r3, r4 and initiates the ROP of the epoxide r5. When using M1/Iod or M3/Iod, the $dye^{\bullet+}$ radical cation corresponds to the initiating species for the CP of EPOX.

For M2 and M4, although these dyes exhibit a very interesting absorption in the visible range, a very low reactivity is found. For these latter dyes, no fluorescence

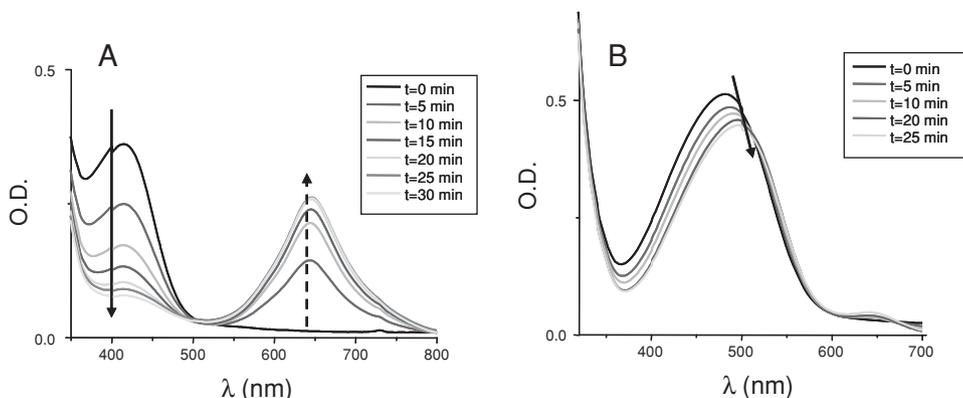


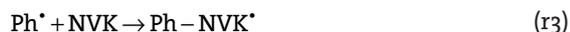
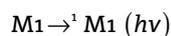
Figure 6. Photolysis of: A) M1/Iod and B) M3/Iod in acetonitrile; under air; halogen lamp exposure; [Iod] = 0.02 M.

Table 1. Absorption maxima in acetonitrile, oxidation potentials (E_{ox} vs. SCE); singlet-state energy levels (E_{S_1} from the UV and fluorescence spectra) and free-energy changes, ΔG_{et} , for the dye/Iod interactions.

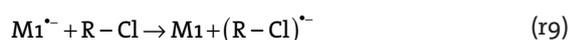
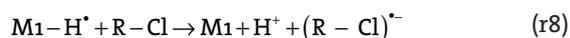
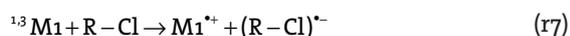
	λ_{max} (ϵ) [nm] ($[\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	E_{S_1} [eV]	E_{ox} vs. SCE [V]	ΔG_{et} (Iod) [eV]
M1	414 (18 000)	2.58	0.6	-1.78
M2	532	- ^{a)}	-	-
M3	470 (14 800)	2.55	0.88	-1.47
M4	538	- ^{a)}	-	-

^{a)}No fluorescence observed.

was reported preventing any quenching or mechanistic studies (e.g., ΔG cannot be evaluated without the excited state energy levels extracted from fluorescence experiments). This can suggest a very low singlet-state lifetime and/or a low reactivity for r1. A low reactivity for dye^{•+} for M2 and M4 ascribed to a strong delocalization of the cation can also explain the lack of reactivity of these compounds.



In the presence of an amine (MDEA) and/or a triazine (R-Cl), the mechanisms can be represented by reactions r6– r10 by analogy with other related systems.^[18–20] MDEA_(-H)[•] and R[•] are the polymerization initiating structures in FRP.



4. Conclusion

In this paper, two new dyes derived from the parent Michler's ketone but based on original push–pull structures ensure a strong red-shifted absorption in the 350–550 nm range and leads, in the presence of suitable additives, to efficient radical (TMPTA), cationic (EPOX) and radical/cationic (TMPTA/EPOX) polymerization reactions upon exposure to a high-intensity laser diode (457 nm, 100 mW cm⁻²). Two other potentially interesting dyes in the series (excellent red-shifted absorptions) cannot work due to an unexpected lack of chemical reactivity. Despite many attempts, the complete control of the reactivity is often more difficult than the design of a highly absorbing structure. Using such promising manipulation of starting structures will continue to provide new proposals of PIs both with well-defined absorptions and a suitable reactivity/efficiency in the future.

Acknowledgements: This work was partly supported by the "Agence Nationale de la Recherche" grant ANR 2010-BLAN-0802. J.L. thanks the Institut Universitaire de France for the financial support. The authors would like to acknowledge the Direction Informatique (Pôle HPC) of the University of Strasbourg for supporting this work by providing scientific support and access to computing resources. Part of the computing resources were funded by the Equipex Equip@Meso project.

Received: December 17, 2013; Revised: January 22, 2014; Published online: March 4, 2014; DOI: 10.1002/macp.201300779

Keywords: dyes; Michler's ketone; photoinitiators; photopolymerization

- [1] J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley VCH, Weinheim, Germany **2012**.
- [2] a) J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamental and Applications*, Hanser Publishers, NY **1995**; b) J. V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed, (Ed: G. Bradley), New York, **1998**; c) K. Dietliker, *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, Sita Technology Ltd., Edinburgh/London, UK **2002**; d) *Photoinitiated Polymerization*, ACS Symposium Series, Vol. 847, (Eds: K. D. Belfied, J. V. Crivello), Washington DC, USA **2003**; e) *Photochemistry and UV Curing*, (Ed: J. P. Fouassier), Research Signpost, Trivandrum, India **2006**; f) *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, (Ed: N. S. Allen), Wiley, Hoboken, NJ, USA **2010**; g) *Basics of Photopolymerization Reactions*, (Eds: J. P. Fouassier, X. Allonas), Research Signpost, Trivandrum, India **2010**; h) W. A. Green, *Industrial Photoinitiators*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA **2010**; i) Y. Yagci, A. Kornowski, W. Schnabel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1987; j) Y. Yagci, I. Reetz, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1485.
- [3] a) D. F. Eaton in *Advances in Photochemistry*, (Eds: D. H. Hammond, G. S. Gollnick), Wiley, New York **1986**; b) W. Schnabel, in *Lasers in Polymer Science and Technology, Vol. II*, (Eds: J. P. Fouassier, J. F. Rabek), CRC Press, Boca Raton,

- FL, USA **1990**, p. 95; c) B. M. Monroe, G. C. Weed, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 435; d) N. S. Allen, *Photochemistry* **2007**, *36*, 232; e) N. Arsu, I. Reetz, Y. Yagci, M. K. Mishra, in *Handbook of Vinyl Polymers*, (Eds: M. K. Mishra, Y. Yagci), CRC Press, Boca Raton, FL, USA **2008**; f) J. P. Fouassier, in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. 2*, (Eds: J. P. Fouassier, J. F. Rabek), Elsevier, Barking, UK **1993**, p. 1; g) J. P. Fouassier, D. J. Lougnot, in *Lasers in Polymer Science and Technology, Vol. II*, (Eds: J. P. Fouassier, J. F. Rabek), CRC Press, Boca Raton, FL, USA **1990**, p. 145; h) J. Lalevée, M. A. Tehfe, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Radical Polymerization: New Developments*, Nova Science Publishers, Inc., New York **2011**, Ch. 7.
- [4] a) H. Bloch, A. Ledwith, A. R. Taylor, *Polymer* **1971**, *12*, 271; b) T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *159*, 103; c) D. C. Neckers, I. I. Abu Abdoun, L. Thijs, *Macromolecules* **1984**, *17*, 282; d) M. Biondic, S. Giacomello, R. E. Bassells, M. V. Encinas, E. A. Lissi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1941; e) L. Angiolini, D. Caretti, E. Corelli, C. Carlini, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*, 1477; f) O. Grinevich, P. Serguievski, A. M. Sarker, W. Zhang, A. Mejiritski, D. C. Neckers, *Macromolecules* **1999**, *32*, 328; g) H. Tan, D. Yang, M. Xiao, J. Han, J. Nie, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 1936; h) H. Wang, J. Wei, X. Jiang, J. Yin, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1080; i) G. Yilmaz, B. Aydogan, G. Temel, N. Arsu, N. Moszner, Y. Yagci, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4520.
- [5] a) J. Bai, Z. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 1785; b) D. S. Esen, N. Arsu, J. P. Da Silva, S. Jockusch, N. J. Turro, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1865; c) D. K. Balta, N. Arsu, *J. Photochem. Photobiol. A* **2013**, *257*, 54; d) S. E. Korkut, G. Temel, D. K. Balta, N. Arsu, M. K. Şener, *J. Lumin.* **2013**, *136*, 389; e) T. Haja, D. S. Esen, M. Aydin, C. Ley, N. Arsu, X. Allonas, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3266; f) M. Sangermano, F. Sordo, A. Chiolerio, Y. Yagci, *Polymer* **2013**, *54*, 2077; g) R. Podsiadły, R. D. Strzelczyk, *Pigments* **2013**, *97*, 462; h) J. Yang, R. Tang, S. Shi, J. Nie, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 923.
- [6] a) P. Xiao, F. Dumur, T. T. Bui, F. Goubard, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 736; b) M. A. Tehfe, F. Dumur, N. Vila, B. Graff, C. R. Mayer, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1104; c) M. A. Tehfe, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4234.
- [7] a) J. Lalevée, M. A. Tehfe, F. Dumur, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 239; b) M. A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, J. L. Clement, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, *46*, 736; c) M. A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4454.
- [8] M. A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3761.
- [9] F. Dumur, C. R. Mayer, E. Dumas, F. Miomandre, M. Frigoli, F. Sécheresse, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 321.
- [10] M. A. Tehfe, J. Lalevée, F. Dumur, A. Zein-Fakih, S. Telitel, D. Gigmes, E. Contal, D. Bertin, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1040.
- [11] a) M. A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gigmes, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1364; b) M. A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gigmes, J. P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1830; c) R. Souane, M. A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gigmes, J. P. Fouassier, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1441; d) J. Lalevée, M. A. Tehfe, D. Gigmes, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6608.
- [12] J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2011**, *43*, 10191.
- [13] a) P. Tordo, Spin-Trapping: Recent Developments and Applications, *Electron Spin Resonance, Vol. 16*, (Eds: N. M. Atherton, M. J. Davies, B. C. Gilbert), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK **1998**; b) *Landolt Bornstein: Magnetic Properties of Free Radicals*, Vol. 26d, (Ed: H. Fischer), Springer Verlag, Berlin, Germany **2005**; c) H. Chandra, I. M. T. Davidson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 2705; d) A. Alberti, R. Leardini, G. F. Pedulli, A. Tundo, G. Zanardi, *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, *113*, 869.
- [14] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- [15] J. Lalevée, A. Dirani, M. El Roz, B. Graff, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2003.
- [16] J. Lalevée, M. A. Tehfe, A. Zein-Fakih, B. Ball, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 802.
- [17] Y. Hua, J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3697.
- [18] C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques, J. P. Fouassier, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3513.
- [19] J. P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget, *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 16.
- [20] J. Kabatc, M. Zasada, J. Pączkowski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3626.

CHAPITRE III : NOUVEAUX AMORCEURS BASÉS SUR UNE STRUCTURE POLYÈNE POUR LA POLYMÉRISATION DE VINYLÉTERS

1. INTRODUCTION :

Les réactions de polymérisation par ouverture de cycle sont bien connues dans le domaine de la chimie macromoléculaire [1,2]. Les applications de la polymérisation cationique induite par la lumière sont largement développées dans le domaine du radiation curing (revêtements...).

Le nombre de systèmes photoamorceurs, disponibles pour la polymérisation cationique (**CP**) et la polymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (**FRPCP**), est largement inférieur à celui des photoamorceurs radicalaires (voir par exemple dans les références [3,4]).

La recherche des réactions de **CP** et de **FRPCP** induites dans la gamme de longueurs d'onde du visible (et plus spécialement lors de l'utilisation de monomères de faible viscosité et sous de faibles intensités) reste un grand défi. En particulier, la synthèse de polymères basés sur les formulations cationiques peut éviter le retrait préjudiciable du film toujours observé au cours des réactions de polymérisation radicalaire.

Récemment, dans notre laboratoire, plusieurs colorants présentant de bonnes capacités de photoamorçage pour la polymérisation cationique de la résine époxy (voir réf [5,6]) ont été proposés. **Dans notre travail, nous nous intéressons maintenant à des molécules capables d'amorcer la polymérisation cationique d'époxydes mais aussi spécialement de vinyléthers.** Les monomères vinyléthers (**DVE-3**) sont particulièrement bien connus. Ils apparaissent comme une alternative environnementale aux monomères acryliques. En effet, les monomères acryliques sont caractérisés par une forte odeur et peuvent irriter la peau et l'œil [7]. À l'inverse, les vinyléthers n'ont pas de toxicité. Ces monomères sont de plus très réactifs et peuvent présenter une polymérisation cationique rapide [8,9].

L'objectif de cette étude correspond à l'extension du travail réalisé sur les colorants (**Chapitre I et II**). Ces nouveaux colorants développés sont caractérisés par des bandes

d'absorption intense dans le visible, ce qui permet une couverture efficace du spectre d'émission des LED visibles.

Dans cette partie, les radicaux formés seront caractérisés grâce à la résonance paramagnétique électronique (**RPE**). Les mécanismes associés à ces espèces ont pu être mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**RT-FTIR**).

2. LES COMPOSÉS ÉTUDIÉS :

Les colorants (**M1-M9**) possèdent une structure globale polyène et sont représentés dans le **Schéma 1**. Ils présentent ainsi une délocalisation tout au long de la chaîne. Ils ont été synthétisés à l'institut de chimie radicalaire de Marseille en collaboration avec le Dr. Frédéric Dumur.

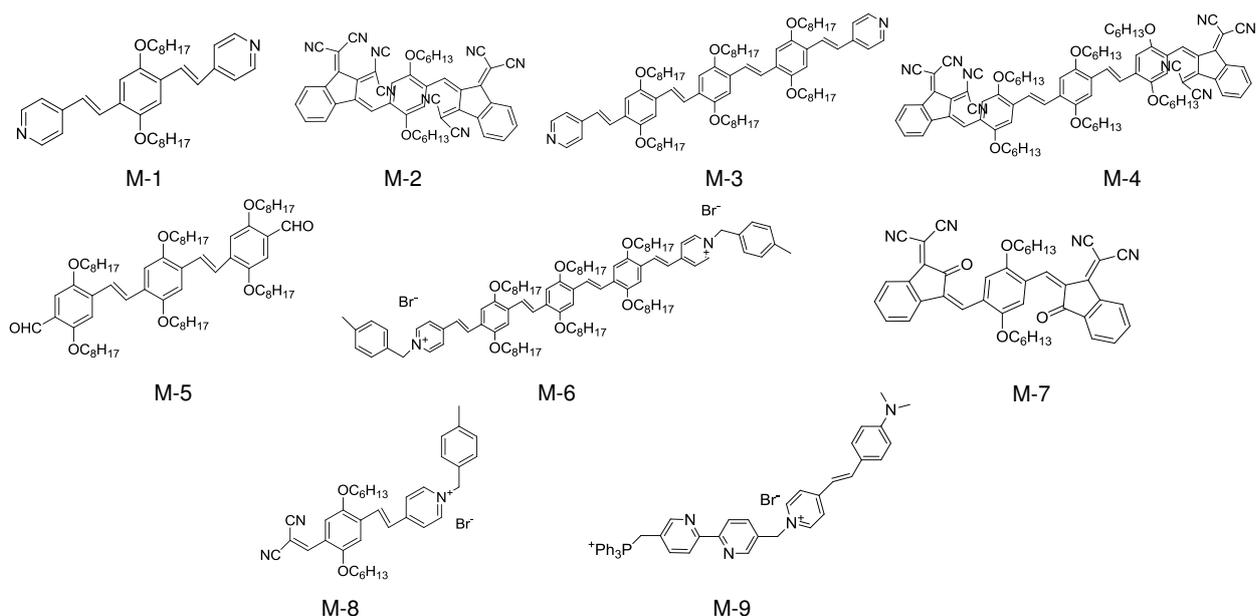


Schéma 1 : Les colorants de structure polyène étudiés.

Le **Schéma 2** regroupe les composés chimiques utilisés dans cette partie; **EPOX**: (3,4-époxy-cyclohexane) méthyl 3,4-époxy-cyclohexyl-carboxylate; **DVE-3**: Triéthylène-glycol-divinyl-éther; et **Iod ou Ph₂I⁺**: Diphényliodonium hexafluorophosphate. **EPOX** (fourni par Allnex) et **DVE-3** (fourni par Sigma-Aldrich) sont des monomères utilisés pour la polymérisation cationique.

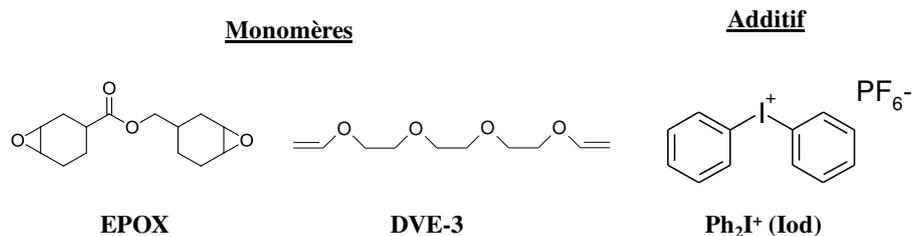


Schéma 2 : Les monomères et les additifs utilisés.

3. LES NOUVEAUX COLORANTS DANS LES SYSTÈMES PHOTOPOLYMÉRISABLES :

En raison de leur spectre d'absorption, les colorants étudiés permettent un recouvrement efficace avec le spectre d'émission de la lampe halogène et de la diode laser à 457 nm, avec des coefficients d'extinction molaires (ϵ) élevés dans le bleu (400 -500 nm). La **Figure 1** présente les propriétés d'absorption du **M-3** et **M-5**. L'étude a été focalisée sur ces deux colorants, car ils sont les plus réactifs dans les réactions de polymérisation (voir après).

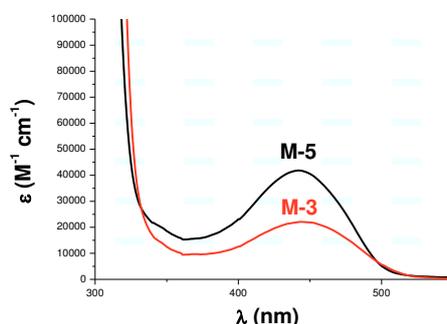


Figure 1 : Propriétés d'absorption UV-visible du **M-3** et **M-5** dans le toluène.

D'une manière intéressante, en présence du sel d'iodonium (Iod), l'interaction **M-3**/Iod conduit à un décalage de longueur d'onde maximale (λ_{\max}) en fonction de la concentration de l'Iod. Cet effet peut être probablement expliqué par la formation d'un complexe à l'état fondamental entre **M-3** et l'Iod. De plus, des combinaisons colorant/Iod ont été utilisées comme systèmes amorceurs, et les cinétiques de conversion en fonction du temps du monomère vinyléther sous différentes sources d'irradiation sont représentées dans la **Figure 2**. Toutes ces expériences ont été effectuées en laminé (la formulation est placée entre deux lames de polypropylène).

Lors de l'utilisation du système photoamorceur **M-3/Iod** (**Figure 2A**), des conversions finales très élevées ont été atteintes (~ 95% pour 300s irradiation). Des surfaces sèches au toucher ont été obtenues. Étonnement, l'intensité de lampes utilisées n'a pas trop modifié le profil de polymérisation ($I = 12 \text{ mW/cm}^2$ et 100 mW/cm^2 , pour la lampe halogène et la diode laser à 457 nm, respectivement). Cet effet est une preuve de la forte efficacité de ces systèmes. Par contre, lors de l'utilisation du système **M-5/Iod** (**Figure 2B**), des conversions finales un peu moins élevées par rapport à celles obtenues avec **M-3/Iod** sont observées. La vitesse de polymérisation est plus rapide avec la diode laser mais une conversion moins élevée a été atteinte par rapport à la lampe halogène (50% par rapport à 80%, pour la diode laser et la lampe halogène, respectivement).

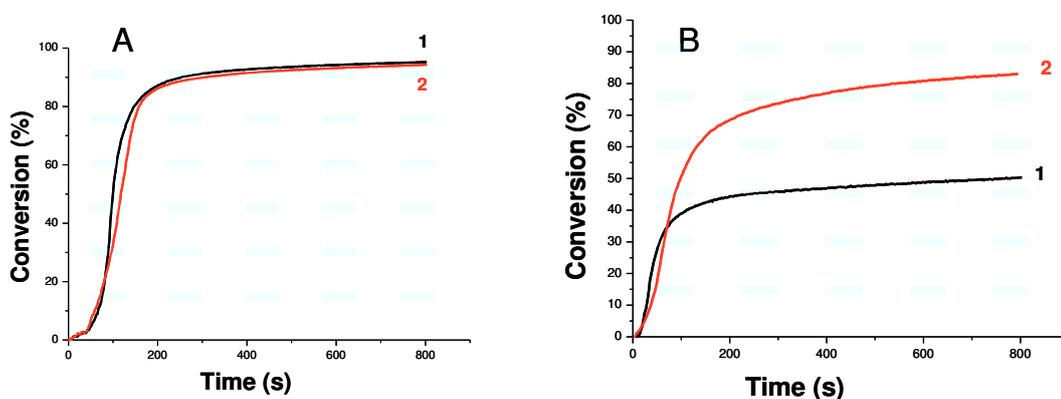


Figure 2 : Cinétiques de polymérisation du **DVE-3** en laminé; en présence de (A) **M-3/Iod** (0.3%/2% w/w) et (B) **M-5/Iod** (0.3%/2% w/w) pour une irradiation avec: (1) la diode laser à 457 nm; et (2) la lampe halogène.

D'une manière remarquable, les résultats ont bien montré que l'utilisation de **M-3/Iod** est également efficace pour une polymérisation cationique par ouverture du cycle de la résine époxy sous air (conversion finale ~ 50%), sous irradiation avec la diode laser à 457 nm (**Figure 3**).

L'efficacité des photoamorceurs testés varie selon cette série : **M-3** > **M-5** > **M-1/M-2/M-4/M-6/M-7/M-8**. L'étude mécanistique a été focalisée sur **M-3** et **M-5**, car les autres colorants sont beaucoup moins efficaces comme amorceurs (conversions finales < 15%). Ce comportement n'est pas directement lié aux propriétés d'absorption respectives des colorants. En effet, **M-5** présente le coefficient d'extinction molaire le plus élevé ($\epsilon = 36\,700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 457 nm, par rapport à **M-3** ($\epsilon = 20\,700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

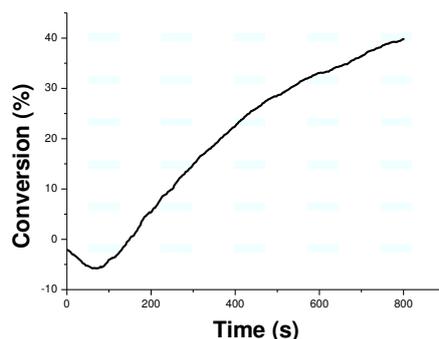


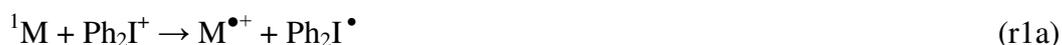
Figure 3 : Cinétiques de polymérisation de l'EPOX; sous air; pour une irradiation avec la diode laser à 457 nm; en présence de **M-3**/Iod (0.3%/2% w/w).

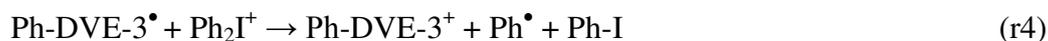
De plus, leur réactivité pour un processus de transfert d'électron ne peut pas être considérée comme un facteur clé (**M-3** et **M-5** présentent tous les deux des propriétés redox favorables). Enfin, les réactions r2-r4 sont indépendantes de la structure des colorants étudiés. La différence de réactivité observée est donc probablement liée à la réaction de transfert d'électron retour (r1b) qui peut diminuer le rendement quantique en radicaux amorceurs Ph^\bullet . Ceci est confirmé par l'absence de radicaux observés lors d'une irradiation des colorants **M-1**, **M-2**, **M-4**, **M-6** – **M-9**, en accord avec leur non réactivité dans les réactions de photopolymérisation.

4. MÉCANISMES RÉACTIONNELS :

Lors d'une irradiation, le colorant passe donc de son état fondamental à son état excité. Il a été montré précédemment que cet état excité peut sensibiliser la décomposition d'un sel d'iodonium (r2) au travers d'un processus de transfert d'électron.

La réaction r1 est favorable de part les propriétés redox des composés étudiés. Cette réaction est en accord avec l'observation de Ph^\bullet en **RPE**. La réaction entre le radical Ph^\bullet et **DVE-3** donne lieu à un cation Ph-DVE-3^+ (r3, r4) qui est la structure amorçante principal pour la polymérisation cationique avec le **DVE-3**.





5. CONCLUSION :

Des colorants ayant une structure polyène ont été utilisés comme amorceurs dans cette partie. Ils semblent être des structures efficaces pour la polymérisation cationique surtout pour les vinyléthers (**DVE-3**). Des conditions d'irradiation douce (lampe halogène, diode laser, LED...) peuvent alors être utilisées. Des excellents profils de polymérisation du **DVE-3** ont été obtenus en utilisant **M-3/Iod** pour une irradiation avec la diode laser à 457 nm.

Ces systèmes pourraient être utiles dans l'enregistrement holographique ou la fabrication d'éléments optiques où une réactivité élevée et un faible retrait sont requis. La synthèse de nouvelles structures toujours plus réactives sera aussi recherchée.

Ce chapitre est présenté plus en détail dans l'article associé donné juste après.

RÉFÉRENCES

- 1) *Macromolecular Engineering: From Precise Macromolecular Synthesis to Macroscopic Materials Properties and Applications*, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2007**; Volume 1–4.
- 2) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski, M. Möller, Eds.; Elsevier: Weinheim, Germany, **2012**.
- 3) J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- 4) a) J.P. Fouassier, *Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications*, Munich: Hanser, **1995**; b) S. Davidson, *Exploring the Science; Technology and Application of UV and EB Curing*; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**; c) J.V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**; d) K. Dietliker, *A compilation of photoinitiators commercially available for UV today*, SITA Technology Ltd.: London, UK, **2002**; e) K.D. Belfied, J.V. Crivello, *Photoinitiated polymerization*, ACS Symposium series: American Chemical Society, Washington, DC, USA, vol. 847, **2003**; f) M.K. Mishra, Y. Yagci, *Handbook of Vinyl Polymers*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **2009**; g) N.S. Allen, *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, USA: Wiley, **2010**.
- 5) P. Xiao, F. Dumur, D. Thirion, S. Fagour, A. Vacher, X. Sallenave, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2013**, 46, 6786.
- 6) J. Lalevée, F. Dumur, M.A. Tehfe, A. Zein-Fakih, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *Polymer*, **2012**, 53, 4974.
- 7) a) C. Decker, D. Decker, *Polymer*, **1997**, 38, 2229; b) J.V. Crivello, D.A. Conlon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1983**, 21, 1785; c) Y. Yagci, M. Acar, G. Hizal, H. Yildirim, B. Baysal, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1987**, 154, 169.
- 8) J.V. Crivello, J.L. Lee, D.A. Conlon, in: *Proceedings of the Radcure Conference*, Chicago, SME, Dearborn, MI, **1982**, 4.
- 9) C. Decker, C. Bianchi, D. Decker, F. Morel, *Prog. Org. Coat.* **2001**, 42, 253.



End capped polyenic structures as visible light sensitive photoinitiators for polymerization of vinyl ethers



Haifaa Mokbel^{a,c}, Frédéric Dumur^{b,d}, Cédric R. Mayer^e, Fabrice Morlet-Savary^a, Bernadette Graff^a, Didier Gignes^b, Joumana Toufaily^c, Tayssir Hamieh^c, Jean-Pierre Fouassier^f, Jacques Lalevée^{a,*}

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M – UMR CNRS 7361 – UHA, 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

^b Aix-Marseille Université, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, UMR 7273, F-13397 Marseille, France

^c Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA-CHAMSI), EDST, Université Libanaise, Campus Hariri, Hadath, Beyrouth, Liban

^d Univ. Bordeaux, CNRS, IMS, UMR 5218, F-33400 Talence, France

^e Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes de Versailles LISV – EA 4048, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, 10/12 avenue de l'Europe, 78140 Vélizy, France

^f ENSCMU-UHA, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2013

Received in revised form

31 January 2014

Accepted 2 February 2014

Available online 7 February 2014

Keywords:

Dyes

Halogen lamp

Laser diode

Cationic photopolymerization

Visible light

Photoinitiator

ABSTRACT

Nine new photoinitiating systems based on a combination of new and established dyes (having an end capped polyenic structure) with an iodonium salt have been synthesized and tested for the polymerization of divinylether and epoxy monomers upon a visible light exposure. They exhibit a strong absorption in the 350–650 nm range which well matches the visible light emission of different convenient visible light sources. Interestingly, very soft irradiation conditions can be employed. Excellent polymerization profiles have been obtained from selected dye iodonium salt combinations using a halogen amp or a laser diode à 457 nm. The chemical mechanisms associated with these novel photoinitiating systems are investigated by steady-state photolysis and ESR experiments.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Dye photosensitized polymerization reactions (DPPR) occur in the presence of a colored molecule (“dye”) incorporated into a visible light absorbing photoinitiating systems (vPIS) and being able to act as a photoinitiator (PI) or a photosensitizer (PS) [1,2]. DPPRs play an important role in many industrial applications within e.g. the radiation curing and imaging area [1,2] as they allow a rapid cure of a multifunctional monomer/oligomer matrix under exposure to visible light delivered by high intensity sources or soft irradiation devices. These DPPRs have been largely known for many

years (see e.g. in Refs. [1,3]) in free radical polymerization (FRP) and, to a lesser extent (indeed, until the recent years, the available cationic (vPISs) were rather limited), in cationic polymerization. The search of colored molecules and visible light absorbing photoinitiating systems (vPISs) is continuously carried out and the proposal of novel systems still remains an exciting topic. In particular, there is still a need in (CP) and (FRPCP) as the synthesis of polymers based on cationic formulation can avoid the detrimental shrinkage of the film observed during FRP reactions.

Solvent-free formulations are based on acrylate monomers which are known to undergo a rapid FRP [4]. Vinyl ether monomers (VEs) (low-odor and non-irritating) have recently appeared as an environment friendly alternative to the widely used acrylate monomers which show a strong odor and may cause skin and eye irritation [5]. VEs are very reactive monomers and exhibit a fast cationic polymerization [6,7]. They are encountered in various UV-curing applications (in particular as protective coatings) where a

* Corresponding author.

E-mail addresses: didier.gignes@univ-amu.fr (D. Gignes), joumana.toufaily@ul.edu.lb (J. Toufaily), tayssir.hamieh@ul.edu.lb (T. Hamieh), jacques.lalevee@uha.fr (J. Lalevée).

high speed and an extensive cure are desired, together with low shrinkage, great impact strength and high adhesion of the UV-cured polymer. They can also be used to reduce the formulation viscosity.

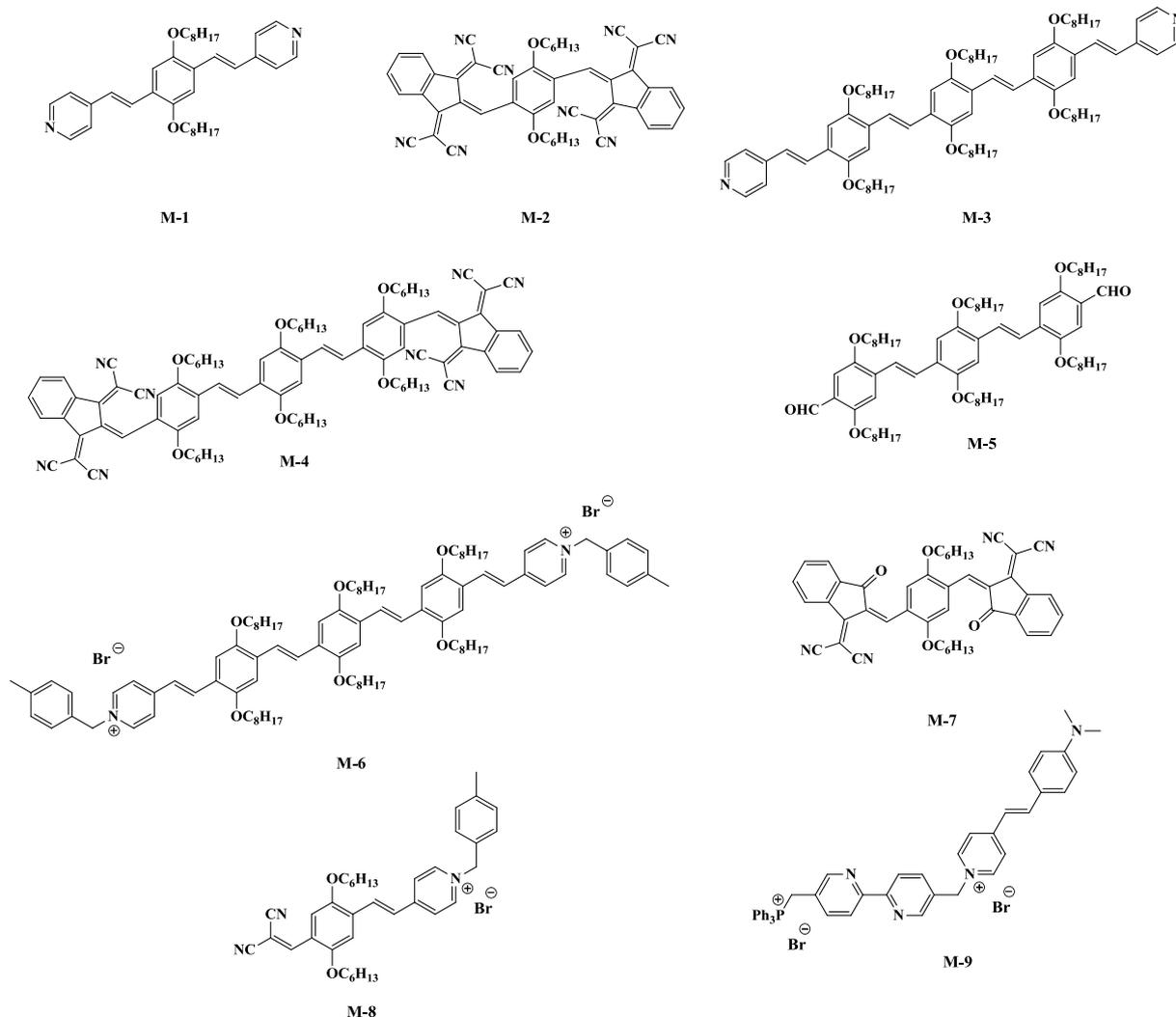
In this laboratory, we have recently launched a series of work aiming at designing vPIS for radical and cationic polymerizations. In the present paper, we look for compounds presenting an extended delocalization and being able, as part of vPISs, to initiate the cationic polymerization of vinyl ethers and epoxides upon visible light exposure under a soft irradiation source (e.g. household halogen lamp) or laser diodes. Nine new dyes (based on an end capped polyenic structure containing one or more 2,5-dioctyloxyphenyl units (**M-1** to **M-8**) or a pyridinium unit (**M-9**) in the main chain; see [Scheme 1](#)) will be synthesized and their polymerization initiation ability checked. The chemical mechanisms will be investigated by steady state photolysis and ESR experiments.

2. Experimental section

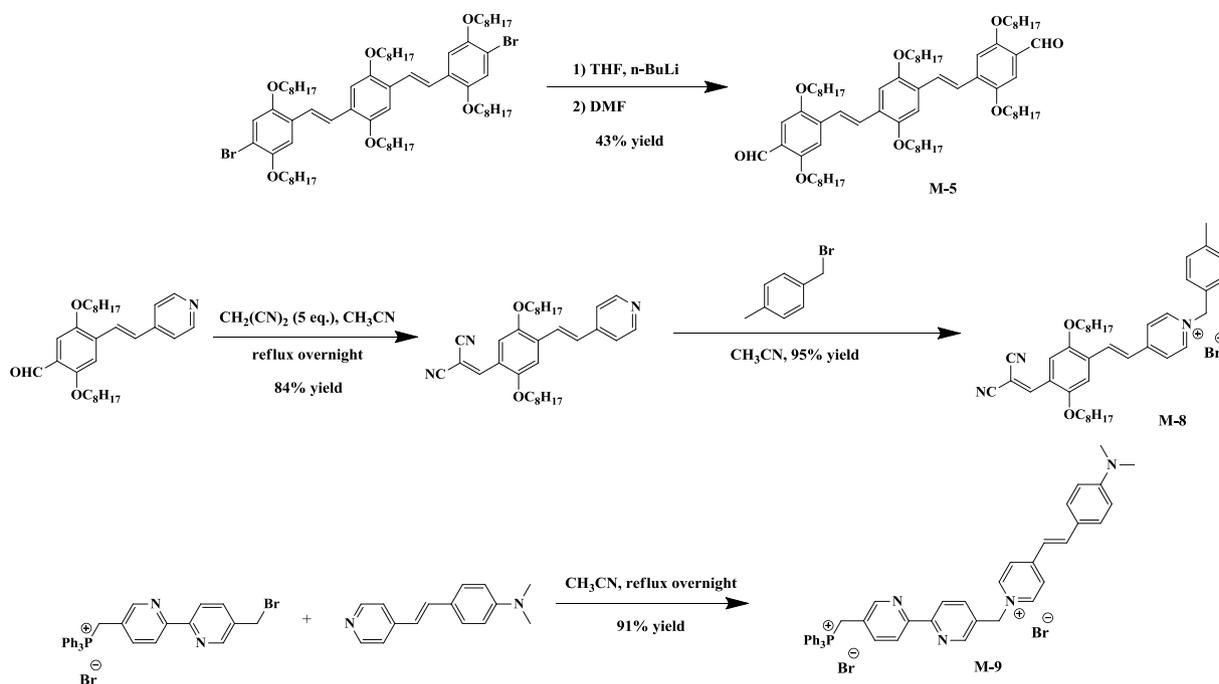
i) Synthesis of the different photoinitiators:

All reagents and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy was performed by the Spectropole of Aix-Marseille

University. ESI mass spectral analyses were recorded with a 3200 QTRAP (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. The HRMS mass spectral analysis was performed with a QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. Elemental analyses were recorded with a Thermo Finnigan EA 1112 elemental analysis apparatus driven by the Eager 300 software. ^1H and ^{13}C NMR spectra were determined at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker Avance 400 spectrometer of the Spectropole: ^1H (400 MHz) and ^{13}C (100 MHz). The ^1H chemical shifts were referenced to the solvent peak DMSO- d_6 (2.49 ppm), CDCl_3 (7.26 ppm) and the ^{13}C chemical shifts were referenced to the solvent peak DMSO- d_6 (39.5 ppm), CDCl_3 (77 ppm). (*E,E*)-2,5-Dioctyloxy-1,4-bis(2-[4]pyridyl-ethenyl)benzene **M-1**, 2,2',2'',2'''-(((2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(methanylylidene)))bis(1*H*-indene-3,2,1 (2*H*)-triyli-dene)tetramalononitrile **M-2**, 1,4-bis[2-(4-[4]pyridyl-ethenyl))-2,5-dioctyloxy-phenyl]ethenyl]-2,5-bis(octyloxy)benzene **M-3**, oligo(*p*-phenylene)vinylenes **M-4** and **M-6**, 2,2'-(2*Z*,2'*Z*)-((2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indene-2,1-diylidene)dimalononitrile **M-7** were synthesized as previously reported [8]. 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-bis(octyloxy)benzaldehyde) **M-5** was synthesized by a two-step formylation of 1,4-bis[2-(4-bromo-2,5-dioctyloxyphenyl)ethenyl]-2,5-bis(octyloxy)benzene [9] consisting in the lithiation



Scheme 1. Investigated compounds.



Scheme 2. Synthetic procedure.

with *n*-BuLi followed by treatment with DMF. (*E*)-2,5-bis(octyloxy)-4-(2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzaldehyde used for the synthesis of **M-8** was synthesized as previously reported [10]. [[5'-(Bromomethyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]methyl]phosphonium bromide [11] and (*E*)-*N,N*-dimethyl-4-(2-(pyridin-4-yl)vinyl)aniline [12] used as reagents for the synthesis of **M-9** was synthesized as previously reported, without modifications and in similar yields (Scheme 2).

2.1. Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-bromo-1,4-bis(octyloxy)benzene) **M-5**

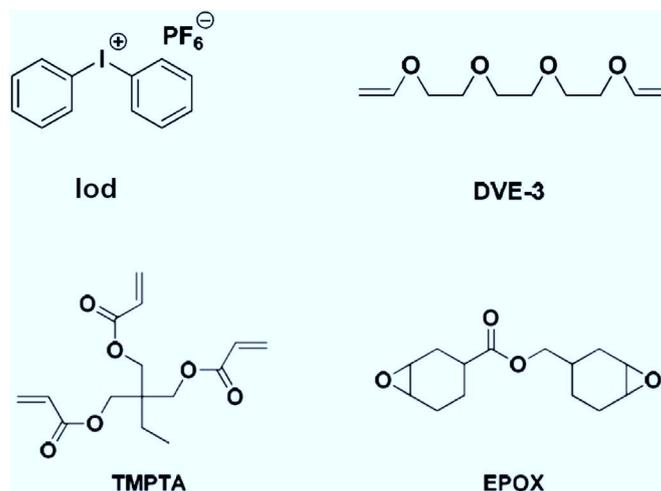
5,5'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-bromo-1,4-bis(octyloxy)benzene) (3 g, 2.48 mmol) was suspended in dry THF (100 mL) and the solution was cooled at -78 °C. *n*-BuLi (3.1 mL, 4.96 mmol, 2 eq.) was added and the reaction mixture was stirred at that temperature for 15 min. Dry DMF (1 mL) was added and the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After addition of water, DCM was added. The water layer was washed several times with DCM. The organic phase was combined, dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The residue was chromatographed on silica gel (DCM/Hexanes as the eluent). Several fractions corresponding to the starting materials (0.51 g, 17% recovered starting materials) the monoaldehyde (0.7 g, 29%) and the dialdehyde (1 g, 43%) were separated. The last fraction was evaporated and addition of ethanol precipitated the dialdehyde. ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.87–0.91 (m, 18H), 1.27–1.60 (m, 60H), 1.75–1.90 (m, 12H), 4.03–4.15 (m, 12H), 7.18 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.54 (d, 2H, $J = 16.3$ Hz), 7.62 (d, 2H, $J = 16.3$ Hz), 10.5 (s, 2H, CHO); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 14.5, 23.1, 26.6, 26.7, 26.8, 29.64, 29.68, 29.70, 29.73, 29.76, 29.79, 31.2, 31.2, 32.21, 32.26, 32.27, 69.47, 69.55, 69.80, 110.5, 110.8, 111.2, 123.7, 124.5, 127.4, 127.9, 135.4, 151.1, 151.8, 156.6; HRMS (ESI MS) m/z : theor: 1106.8514 found: 1106.8513 (M^+ detected).

2.2. Synthesis of (*E*)-2-(2,5-bis(octyloxy)-4-(2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzylidene)malononitrile

(*E*)-2,5-bis(octyloxy)-4-(2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzaldehyde (2 g, 4.29 mmol) and malononitrile (1.42 g, 21.47 mmol, 5 eq.) were dissolved in acetonitrile (30 mL) and a few drops of piperidine were added. The reaction was refluxed overnight. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in a minimum of acetone and addition of ethanol precipitated the product. It was filtered off, washed several times with ethanol and dried under vacuum (1.85 g, 84% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.91 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.29–1.51 (m, 20H), 1.79–1.84 (m, 4H), 4.06 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 4.11 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 7.16 (d, 1H, $J = 16.5$ Hz), 7.17 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.39 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.66 (d, 1H, $J = 16.5$ Hz), 8.26 (s, 1H), 8.61 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm): 14.0, 22.5, 26.0, 26.1, 29.07, 29.12, 29.16, 29.22, 29.55, 29.6, 31.7, 31.8, 69.0, 69.2, 110.1, 111.1, 113.6, 125.0, 127.4, 129.3, 132.5, 151.0, 155.9; HRMS (ESI MS) m/z : theor: 113.3355 found: 113.3353 (M^+ detected).

2.3. Synthesis of (*E*)-4-(4-(2-(dicyanovinyl)-2,5-bis(octyloxy)styryl)-1-(4-methylbenzyl)pyridin-1-ium bromide **M-8**

(*E*)-2-(2,5-bis(octyloxy)-4-(2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzylidene)malononitrile (1 g, 1.95 mmol) and α -bromo-*p*-xylene (360 mg, 1.95 mmol) were dissolved in acetonitrile (10 mL) and the reaction mixture was refluxed overnight. After cooling, addition of diethyl ether precipitated the product which was filtered off and washed with a mixture of ethanol/ether (1/5). The product was isolated as a powder (1.29 g, 95% yield). ^1H NMR (CD_3CN) δ (ppm): 0.87 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.29–1.44 (m, 20H), 1.50–1.57 (m, 4H), 2.36 (s, 3H), 4.16 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz), 5.59 (s, 2H), 7.30–7.37 (m, 4 H), 7.54 (d, 1H, $J = 16.5$ Hz), 8.00 (d, 2H, $J = 5.4$ Hz), 8.05 (d, 1H, $J = 16.5$ Hz), 8.57 (d, 2H, $J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (CD_3CN) δ (ppm): 14.4, 21.2, 23.4, 26.9, 29.8, 29.9, 30.0, 32.6, 64.2, 70.4, 113.3, 125.3, 125.8, 128.2, 130.0, 131.0, 131.4, 136.7, 141.0, 144.8, 153.3, 155.3; HRMS (ESI MS) m/z : theor: 618.4054 found: 618.4050 (M^+ detected).



Scheme 3. Additives and Monomers.

2.4. Synthesis of (E)-4-(4-(dimethylamino)styryl)-1-((5'-(triphenylphosphonio)methyl)-[2,2'-bipyridin]-5-yl)methyl pyridin-1-ium bromide **M-9**

5'-(Bromomethyl)-2,2'-bipyridin-5-yl]methyl]phosphonium bromide (0.6 g, 0.993 mmol) and (E)-N,N-dimethyl-4-(2-(pyridin-4-yl)vinyl)aniline (0.27 g, 1.20 mmol) were suspended in acetonitrile (20 mL) and the reaction mixture was refluxed overnight. After cooling, the solvent was partially evaporated and addition of ether precipitated a solid which was filtered off and washed several times with ether. 750 mg of product were isolated (91% yield). ^1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.41 (s, 3H, Me), 5.47 (d, 2H, $J = 14.8$ Hz), 5.87 (s, 2H), 6.76 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.22 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz), 7.54 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.57 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.75–7.79 (m, 12H), 7.90–7.96 (m, 4H), 8.10–8.15 (m, 2H), 8.22 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 8.32 (d, 2H, $J = 3.3$ Hz), 8.64 (d, 1H, $J = 6.2$ Hz), 8.92 (s, 1H), 9.03 (d, 2H, $J = 6.5$ Hz); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 25.2 (d, $J = 47.2$ Hz), 39.5, 40.0, 58.7, 111.9, 117.0, 118.4, 120.5 (d, $J = 27$ Hz), 121.4, 122.7, 129.6, 130.2 (d, $J = 12$ Hz), 130.4, 134.0 (d, $J = 10.5$ Hz), 135.3, 137.7, 139.4 (d, $J = 5.3$ Hz), 142.8, 143.2, 143.5, 149.6, 151.0 (d, $J = 6$ Hz), 151.9, 154.1 (d, $J = 3.8$ Hz), 154.3, 154.9 (d, $J = 2.2$ Hz); HRMS (ESI MS) m/z : theor: 334.1529 ($M^+/2$) found: 334.1524 (M^+ detected).

ii) Chemical compounds:

Diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+ or Iod) and Triethyleneglycol divinyl ether (DVE-3; as a representative of vinyl ether monomers) were obtained from Aldrich and used with the best purity available (Scheme 3). Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and (3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX; Uvacure 1500) were obtained from Cytec (Scheme 3). TMPTA, EPOX, and DVE-3 were selected as benchmark monomers: these monomers are well known in the photopolymerization field and represent excellent structures to evaluate the initiating ability of new photoinitiating systems.

iii) Irradiation sources:

Several lights were used: i) polychromatic light from a halogen lamp (Fiber-Lite, DC-950 – incident light intensity: $I_0 \approx 12 \text{ mW cm}^{-2}$; in the 370–800 nm range); ii) monochromatic light delivered by a laser diode at 457 nm (MBL-III-BFIOPTILAS; $I_0 \approx 100 \text{ mW cm}^{-2}$). The emission spectra of these several lights were already given in Ref. [13].

iv) Cationic Polymerization (CP) and Free Radical Promoted Cationic Polymerization (FRPCP):

The two-component photoinitiating systems are based on dye/iodonium salt (0.3%/2% w/w). The experimental conditions are given in the Figure captions. The residual weight content is related to the monomer. The photosensitive formulations (25 μm thick) were deposited on a BaF_2 pellet under air (or in laminate for DVE-3; DVE-3 is a very low viscosity monomer: polymerization must be carried out in laminate to avoid a change of thickness).

The evolution of the functional groups of the monomers – conversion C (%) – is determined by measuring the peak area A of the corresponding characteristic bands at each time: C (%) = $(A_0 - A_t)/A_0 \times 100$ where C is the conversion at t time, A_0 the initial peak area before irradiation and A_t the peak area of the functional groups at t time. The evolution of the epoxy group (for EPOX) and the double bond (for vinyl ether monomer) contents were continuously followed by real time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100) at about 790 cm^{-1} and 1619 cm^{-1} , respectively.

v) Computational Procedure:

Molecular orbital calculations were carried out with the Gaussian 03 suite of programs. The electronic absorption spectra for the different compounds were calculated with the time-dependent density functional theory at B3LYP/6-31G* level on the relaxed geometries calculated at UB3LYP/6-31G* level.

vi) ESR spin trapping (ESR-ST) experiments:

The ESR-ST experiments were carried out using an X-Band spectrometer (MS 400 Magnetech). The radicals were produced at RT upon a halogen lamp exposure under N_2 and trapped by phenyl-N-tbutylnitron (PBN) according to a procedure described in detail in Refs. [14,15]. The ESR spectra simulations were carried out with the PEST WINSIM program.

vii) Fluorescence experiments:

The fluorescence properties of the compounds were studied using a JASCO FP-750 spectrometer.

viii) Redox potentials:

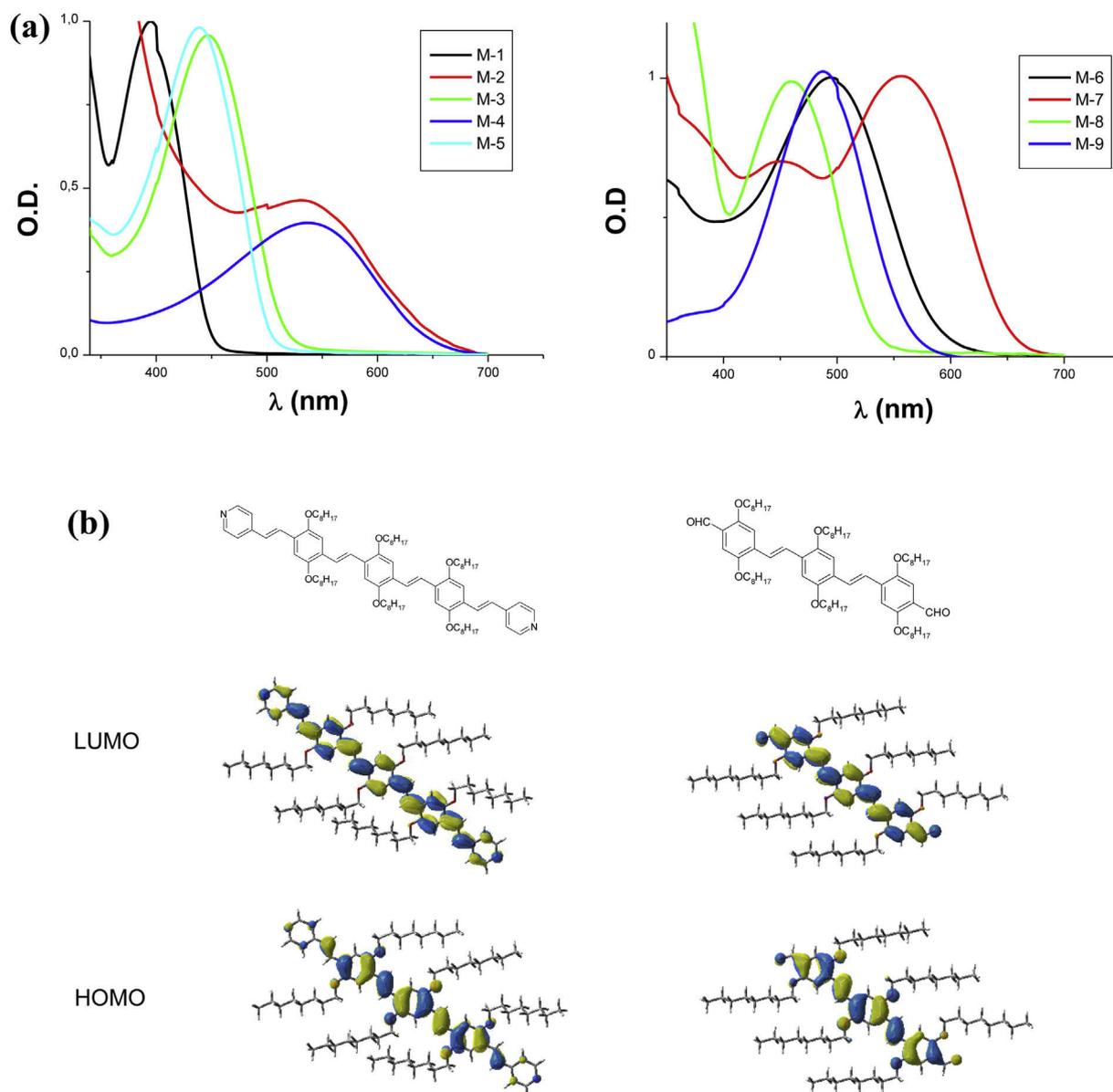


Fig. 1. (a) UV–visible absorption spectra of the different dyes in acetonitrile or toluene; (b) HOMO and LUMO for **M-3** and **M-5** at B3LYP/6-31G* level.

The redox potentials (E_{ox} vs. SCE) were measured in acetonitrile by cyclic voltammetry with tetrabutyl-ammonium hexafluorophosphate 0.1 M as a supporting electrolyte. The free energy change ΔG_{et} for an electron transfer reaction is calculated from the classical Rehm–Weller equation (Eq. (1)) [16] where E_{ox} , E_{red} , E_{T} and C are the oxidation potential of the donor, the reduction potential of the acceptor, the excited state energy and the coulombic term for the initially formed ion pair, respectively. C is neglected as usually done in polar solvents [17].

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_{\text{T}} + C \quad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. Absorption properties of the new dyes

The ground state absorption spectra of the new proposed dyes are depicted in Fig. 1. These dyes allow a large and efficient

matching with different light source emission spectra (e.g. halogen lamp and laser diodes at 405, 457, 473, 532 or 635 nm; see Table 1). Remarkably, high molar extinction coefficients are determined at 457 nm (e.g. 21 200, 37 500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for **M-3** and **M-5**, respectively).

Molecular orbital MO calculations, using the time-dependent density functional theory at B3LYP/6-31G* level on the relaxed geometries calculated at UB3LYP/6-31G* level, show that the lowest energy transition involves strongly delocalized MOs (see e.g. the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of **M-3** and **M-5** in Fig. 1(b)).

Remarkably for **M-3**, the most efficient dye in the photo-initiating system, the maximum absorption wavelength (λ_{max}) is red-shifted in the presence of the iodonium salt (Fig. 2); the change of λ_{max} for different [Iod] is given in Table 2. This shift can be likely explained by the formation of a ground state complex between **M-3** and Iod. For **M-5**/Iod, such a behavior is not observed (the UV–vis spectrum of **M-5** is affected by the presence of Iod).

Table 1
Maximum absorption wavelengths for the new proposed dyes.

Dye	λ_{\max} (nm) [ϵ in $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$] absorption
M-1	395
M-2	534
M-3	446 [22 322]
M-4	536
M-5	438 [41 983]
M-6	495
M-7	557
M-8	460
M-9	487

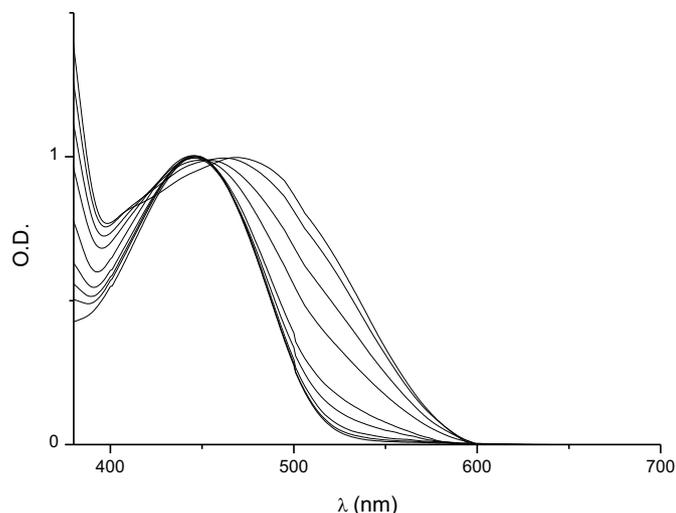


Fig. 2. Absorption spectra for **M-3** for different [Iod] (see Table 2) in acetonitrile/toluene.

Table 2
 λ_{\max} for **M-3** for different [Iod] in acetonitrile/toluene (50%/50%).

[Iod] M	λ_{\max} (nm)
$0.5 \cdot 10^{-3}$	446
$0.15 \cdot 10^{-2}$	446
$0.37 \cdot 10^{-2}$	446.8
$0.58 \cdot 10^{-2}$	446.9
$0.79 \cdot 10^{-2}$	449.3
$1.00 \cdot 10^{-2}$	454.9
$1.27 \cdot 10^{-2}$	460.5
$1.53 \cdot 10^{-2}$	469.3

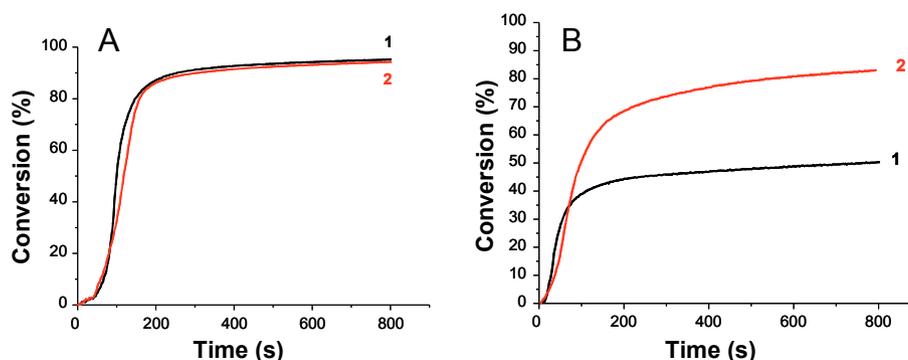


Fig. 3. Photopolymerization profiles of DVE-3 in laminate; in the presence of (A) **M-3**/Iod (0.3%/2%w/w) and (B) **M-5**/Iod (0.3%/2%w/w) upon exposure to: (1) laser diode at 457 nm; (2) halogen lamp.

3.2. Cationic photopolymerization

The photopolymerization of DVE-3 was carried out in laminate upon visible lights (457 nm laser diode and halogen lamp). In the presence of the **M-3**/Iod two-component system, very high rates of polymerization and high final conversions are found (e.g. conversions of about 95% and 94% after 300 s of irradiation with the 457 nm laser diode and halogen lamp, respectively; Fig. 3(A)). The low intensity of the halogen lamp (12 mW cm^{-2}) being already enough (almost total conversion), a ~ 8 fold increase (using the laser diode) cannot obviously change anything in the polymerization profile. Tack free coatings are obtained. The bleaching of the polymer film under irradiation is quite remarkable (see below for the bleaching of the dye in presence of Iod upon irradiation); this can be useful for applications requiring colorless coatings. When using **M-5**/Iod (Fig. 3(B)), a final conversion of $\sim 50\%$ (laser diode) and $\sim 80\%$ (halogen lamp) is reached after 10 min irradiation; the polymerization rate is faster with the laser diode but a lower final conversion is reached, this can be ascribed to a too fast polymer network synthesis preventing a full conversion with the laser diode. The other dye/Iod systems are much less efficient (low final conversions are obtained $< 15\%$) (Fig. 1 in supporting information).

The **M-3**/Iod system is also suitable for the ring opening polymerization of EPOX under air ($\sim 50\%$ of conversion at $t = 800 \text{ s}$; laser diode irradiation; Fig. 4). Therefore, **M-3** appears to be an efficient photosensitizer for the iodonium salt decomposition. Using the other dyes, poorer polymerization profiles are obtained (e.g. 20% conversion with **M-5**/Iod and $< 15\%$ for the other dyes). The difference between the DVE-3 vs. the EPOX profiles should be ascribed to the better propagation rate constants of vinyl ethers rather than to a specific effect of the photoinitiating systems (as in Refs. [1,2]).

Although the irradiated **M-3**/Iod or **M-5**/Iod systems generate radicals (see below), no photopolymerization of TMPTA significantly occurs (i.e. final conversions $< 15\%$).

3.3. Chemical mechanisms observed in the dye/Iod systems

Because of their high efficiency in photopolymerization, the mechanistic study was focused on **M-3** and **M-5**. For the other dyes, a very low reactivity was found for polymerization, but also for photolysis (see Fig. 2 in supporting information). This can be ascribed to the low reactivity of these dyes with Iod to generate initiating species for the polymerization reaction (see below for the structure/reactivity relationship). The free energy change ΔG_{et} for the expected **M-3**/ Ph_2I^+ and **M-5**/ Ph_2I^+ electron transfer eT

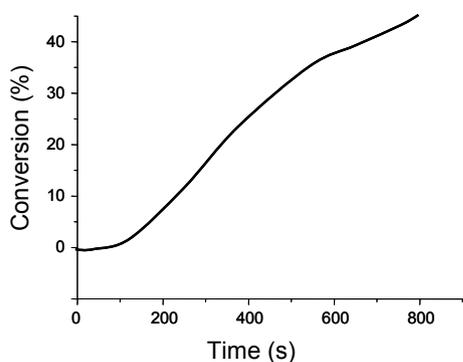


Fig. 4. Photopolymerization profiles of EPOX under air; upon a laser diode exposure at 457 nm in the presence of **M-3**/Iod (0.3%/2%w/w).

Table 3

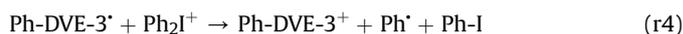
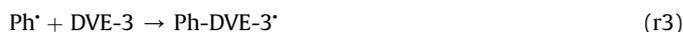
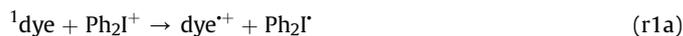
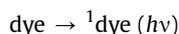
Maximum emission wavelength experimentally obtained by fluorescence spectroscopy for **M-3** and **M-5**; singlet state energy level (E_{S1}) from Fig. 5(B); oxidation potential (E_{ox}) and ΔG for the electron transfer ($^1\text{dye/Iod}$)(eV).

Dye	λ_{max} (nm) emission	E_{S1} (eV)	E_{ox} (V vs. SCE)	ΔG ($^1\text{dye/Iod}$)(eV)
M-3	522	2.53	0.78	-1.55
M-5	516	2.54	0.9	-1.44

reaction is favorable ($\Delta G = -1.55$ and -1.44 eV, respectively; $E_{\text{red}}(\text{Ph}_2\text{I}^+) \sim -0.2 \text{ V}^1$; used parameters in Table 3; see Fig. 5(A) and Fig. 5(B)).

When exposed to the halogen lamp, a very fast bleaching of the **M-3**/Iod and **M-5**/Iod solution is found (Fig. 6). The radicals generated in these systems can be observed in ESR-spin trapping experiments. For the irradiation of **M-3**/Iod and **M-5**/Iod solutions upon a halogen lamp exposure under N_2 , a phenyl radical Ph^\cdot (originating from the known $r2^1$) is clearly observed (Fig. 7). It obviously results (r1a) from this eT process (oxidation of the dye by Iod) leading to PhI , dye $^{++}$ and Ph^\cdot . For the other investigated dyes, this bleaching is much slower or even not observed.

In the presence of radical inhibitors (oxygen, PBN), no polymerization occurs for the **M-3**/Iod and **M-5**/Iod initiating systems. This is in agreement with a free radical promoted cationic polymerization reaction (FRPCP) (r3, r4), Ph-DVE-3^+ being the main initiating structure. Indeed, Ph-DVE-3^\cdot is the free radical generated though the addition of Ph^\cdot onto the vinyl ether double bond (r3). This latter radical is electron rich and can be oxidized by Ph_2I^+ leading to Ph-DVE-3^+ (r4) as polymerization initiating structure.



3.4. Structure/reactivity for the different investigated dyes

The efficiency of the dyes decreases in the series **M-3** > **M-5** >> **M-1**, **M-2**, **M-4**, **M-6** to **M-9**: this trend can be ascribed to a strong interplay of different factors:

- the respective light absorption properties of these dyes*; this is probably not the driving factor i.e. the extinction coefficient is higher for **M-5** than for **M-3** at 457 nm despite a lower reactivity for **M-5** ($36\,700$ vs. $20\,700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for **M-5** and **M-3**, respectively).
- the reactivity of the dye for (r1a)*; with two favorable ΔG_{et} for r1a for **M-3**/Iod and **M-5**/Iod, a very different reactivity was found. This process is probably not the crucial one.
- the yield in Ph^\cdot leading to a FRPCP process through r2-r4*. Indeed, a back electron transfer reaction (r1b) can decrease the yield in Ph^\cdot ; this latter parameter can hardly be extracted but the intensity of the free radical signals in ESR-spin trapping experiments roughly follows the reactivity trend (**M-3** > **M-5** >> **M-1**, **M-2**, **M-4**, **M-6** to **M-9**). Almost no radical was observed for the irradiation of **M-1** (or **M-2**, **M-4**, **M-6** to **M-9**)/Iod solutions in full agreement with the lack of reactivity of these dyes. These data suggest a strong influence of the yield in Ph^\cdot in the overall reactivity of the system.

4. Conclusion

In this paper, two-component photoinitiating systems containing an iodonium salt and various dyes involving a novel end capped polyenic skeleton have been proposed for the cationic polymerization of a vinyl ether (DVE-3) and a diepoxide under air either upon a very soft irradiation (halogen lamp) or a laser diode

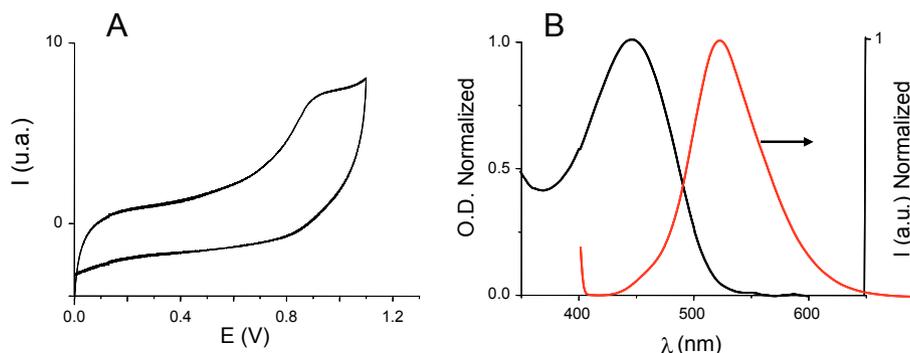


Fig. 5. (A) Cyclic voltammogram for **M-3** in acetonitrile/toluene (50%/50%) (B) (a) Absorption and (b) fluorescence spectra for **M-3** in acetonitrile/toluene (50%/50%).

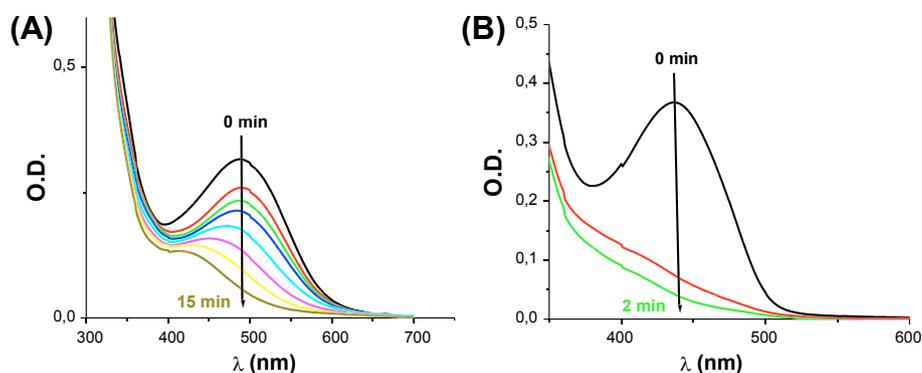


Fig. 6. Photolysis of M-3/iod (A) and M-5/iod (B) in acetonitrile/toluene (50%/50% w/w); under air; halogen lamp exposure; [Iod] = 0.02 M.

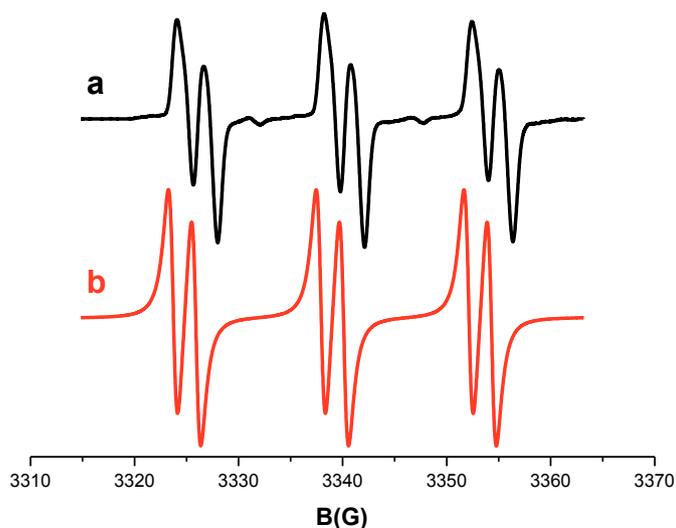


Fig. 7. ESR-Spin Trapping spectrum of M-3/iod; [Iod] = 0.01 M; in tert-butylbenzene; halogen lamp exposure; under N₂; experimental (a) and simulated (b) spectra. Phenyl-N-tert-butyl nitron (PBN) is used as spin trap. The hyperfine coupling constants h_f ($a_N = 14.2$ G; $a_H = 2.2$ G) agree with the known data for the PBN/Ph' adduct [14,15].

exposure. A remarkable tunable absorption is obtained over the 350–650 nm range. Excellent DVE-3 polymerization profiles were recorded using M-3/iod at 457 nm. This system might be useful in holographic recording or holographic optical element manufacture (using e.g. the 488 nm line of the Ar⁺ laser) where a high reactivity and a low shrinkage of the matrix are required.

Acknowledgments

This work was partly supported by the “Agence Nationale de la Recherche” grant ANR 2010-BLAN-0802. JL thanks the Institut Universitaire de France for the financial support. The authors would like to acknowledge the Direction Informatique (Pôle HPC) of the University of Strasbourg for supporting this work by providing scientific support and access to computing resources. Part of the computing resources was funded by the Equipex Equip@Meso project.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.02.002>

References

- [1] Fouassier JP, Lalevée J. Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity and efficiency. Weinheim: Wiley-VCH.; 2012.
- [2] a) Fouassier JP. Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: fundamental and applications. New-York: Hanser Publishers; 1995; b) Crivello JV. In: Bradley G, editor. Photoinitiators for free radical, cationic and anionic photopolymerization. 2nd ed. 1998. New York; c) Dietliker K. A compilation of photoinitiators commercially available for UV today. Edinburgh, London: Sita Technology Ltd; 2002; d) . In: Belfied KD, Crivello JV, editors. Photoinitiated polymerization. ACS Symposium series, 847; 2003. Washington DC; e) . In: Fouassier JP, editor. Photochemistry and UV curing. Trivandrum, India: Research Signpost; 2006; f) . In: Allen NS, editor. Photochemistry and photophysics of polymer materials. USA: Wiley; 2010; g) . In: Fouassier JP, Allonas X, editors. Basics of photopolymerization reactions. Trivandrum, India: Research Signpost; 2010; h) Green WA. Industrial photoinitiators. Boca Raton: CRC Press; 2010.
- [3] a) Oster GK, Oster G, Pratti G. J Am Chem Soc 1957;79:595–9; b) Timpe HJ. In: Fouassier JP, Rabek JF, editors. Radiation curing in polymer science and technology, vol. 2. Barking, UK: Elsevier; 1993. pp. 529–54; c) Padon KS, Scranton ABJ. Polym Sci A Polym Chem 2000;38:3336–46; d) Kabatc J, Pietrazak M, Pacozkowski J. J Chem Soc Perkin Trans 2002;2: 287–95; e) Jakubiak J, Rabek JF. Polimery 1999;44:447–61; f) Urano T. J Photopolym Sci Technol 2003;16:129–56; g) Takahashi T, Watanabe H, Miyagawa N, Takahara S, Yamaoka T. Polym Adv Technol 2002;13:33–9; h) Roloff A, Meier K, Riediker M. Pure Appl Chem 1986;58:1267–73; i) Eaton D. Photogr Sci Eng 1979;23:150–4; j) Liu D, Trifunac AD, Krongrauz V. J Phys Chem 1991;95:5822–7; k) Monroe BM, Weed GC. Chem Rev 1993;93:435–48; l) Cunningham AF, Desobry V. In: Fouassier JP, Rabek JF, editors. Radiation curing in polymer science and technology, vol. 2. Barking, UK: Elsevier; 1993. pp. 323–74; m) Bi Y, Neckers DC. J Photochem Photobiol A Chem 1993;74:221–8; n) Mallavia R, Amat-Guerri F, Fimia A, Sastre R. Macromolecules 1994;27: 2643–6; o) Arsu N, Yagci Y, Jockusch S, Turro NJ. Macromolecules 2005;38:4133–8; p) Ganster B, Fischer UK, Moszner N, Liska R. Macromol Rapid Commun 2008;29:57–63; q) Neumann MG, Schmitt CC, Goi BE. J Photochem Photobiol A Chem 2005;174:239–45.
- [4] Pappas SP. UV-curing: science and technology. Stamford: Tech. Mark. Corp; 1986. Plenum Press New-York, 1992.
- [5] a) Decker C, Decker D. Polymer 1997;38:2229–37; b) Crivello JV, Conlon DA. J Polym Sci A Polym Chem 1983;21:1785–99; c) Yagci Y, Acar M, Hizal G, Yildirim H, Baysal B. Angew Makromol Chem 1987;154:169–78.
- [6] Crivello JV, Lee JL, Conlon DA. In: Proceedings of the Radcure Conference, Chicago. Dearborn, MI: SME; 1982. pp. 4–5.
- [7] Decker C, Bianchi C, Decker D, Morel F. Prog Org Coat 2001;42:253–66.
- [8] Guerlin A, Dumur F, Dumas E, Miomandre F, Wantz G, Mayer CR. Org Lett 2010;12:2382–5.
- [9] Lalevée J, Dumur F, Tehfe MA, Zein-Fakhir A, Gigmes D, Morlet-Savary F, et al. Polymer 2012;53:4947–54.
- [10] Wu C-W, Lin HC. Macromolecules 2006;39:7985–97.
- [11] Zhang L, Clark RJ, Zhu L. Chem Eur J 2008;14:2894–903.
- [12] Dumur F, Mayer CR, Thi KH, Ledoux-Rak I, Miomandre F, Clavier G, et al. Inorg Chem 2009;48:8120–33.

- [13] Tehfe MA, Lalevée J, Dumur F, Zein-Fakih A, Telitel S, Gimes D, et al. *Eur Polym J* 2013;49:1040–9.
- [14] Lalevée J, Blanchard N, Tehfe MA, Morlet-Savary F, Fouassier JP. *Macromolecules* 2011;43:10191–5.
- [15] a) Tordo P. Spin-trapping: recent developments and applications. In: Atherton NM, Davies MJ, Gilbert BC, editors. *Electron spin resonance*, vol. 16. Cambridge, U.K: The Royal Society of Chemistry; 1998;
b) Landolt Bornstein. In: Fischer H, editor. *Magnetic properties of free radicals*, vol. 26d. Berlin: Springer Verlag; 2005;
c) Chandra H, Davidson IMT, Symons MCR. *J Chem Soc Faraday Trans* 1983;79: 2705–11;
d) Alberti A, Leardini R, Pedulli GF, Tundo A, Zanardi G. *Gazz Chim Ital* 1983;113:869–71.
- [16] Rehm D, Weller A. *Isr J Chem* 1970;8:259–71.
- [17] Lalevée J, Dirani A, El Roz M, Graff B, Allonas X, Fouassier JP. *Macromolecules* 2008;41:2003–10.

CHAPITRE IV : DE NOUVEAUX COLORANTS BASÉS SUR DES STRUCTURES POLYAROMATIQUES POUR LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE SOUS IRRADIATION VISIBLE

1. INTRODUCTION :

La photopolymérisation par voie radicalaire (**FRP**) de monomères acryliques est largement rencontrée dans le domaine de la radiation curing [1]. De nombreux systèmes, principalement multicomposants, basés sur un photoamorceur absorbant dans le visible ont déjà été reportés dans la littérature (**Partie I** de cette thèse) [2-8].

Dans le cadre d'un intérêt continu pour le développement de systèmes photoamorceurs très efficaces, de nouveaux systèmes basés sur une structure polyaromatique (les composés polyaromatiques **HAP** à base des fonctions tri-isopropylsilyléthynyl **TIPS**), pour la polymérisation d'une résine acrylique sont ici présentés. Ces systèmes sont la suite logique des systèmes à base de structure polyène présentés dans le chapitre précédent caractérisés par des systèmes π délocalisés. Ces types de molécules dérivées de **HAP** ont également reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés en électronique organique [9]. À ce jour, seuls quelques exemples de **HAP** ayant la fonction **TIPS** ont été rapportés [10,11]. Il est à noter que la plupart des structures **HAP** peuvent être considérées comme des dérivés de pyrène [12].

La forte absorption dans le visible (400-600 nm) de ces colorants, ainsi que leurs bandes d'absorption qui présentent une structure vibrationnelle bien définie nous ont incité à les étudier pour les réactions de polymérisation. Ils peuvent être encore utilisés comme des photosensibilisateurs. Pour une bonne polymérisation, ces colorants seront combinés avec un sel d'onium.

Dans ce chapitre, les radicaux formés seront caractérisés grâce à la résonance paramagnétique électronique (**RPE**) et les mécanismes associés seront mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**RT-FTIR**). Ces composés ne posent pas de problème de solubilité ce qui est important pour des applications pratiques. Il est

important de noter que les molécules étudiées dans ce chapitre n'ont jamais été utilisées dans le domaine de la photopolymérisation.

2. LES COMPOSÉS ÉTUDIÉS :

De nouveaux colorants de types polyaromatiques (**Schéma 1**) ont été synthétisés à l'Université du Massachusetts - USA en collaboration avec le Dr. Lei Zhang et le Prof. Alex Briseno.

Le sel d'onium sélectionné est le diphenyliodonium hexafluorophosphate (**Ph₂I⁺** ou **Iod** fourni Sigma-Aldrich). Le monomère acrylique utilisé est le triméthylolpropane triacrylate (**TMPTA** fourni par Allnex) (**Schéma 2**).

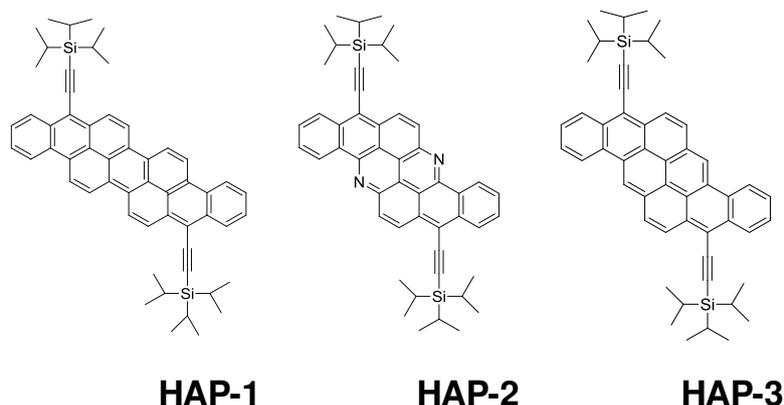


Schéma 1 : Les colorants à base de **HAP** proposés.

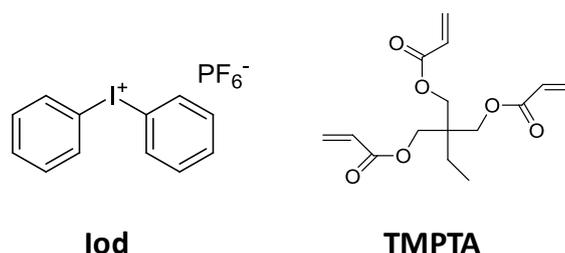


Schéma 2 : Les composés chimiques utilisés.

3. ACTIVITÉ EN PHOTOPOLYMERISATION DES SYSTEMES AMORCEURS :

En raison de leurs spectres d'absorption (**Figure 1**), les colorants à base de **HAP** étudiés permettent un recouvrement efficace avec le spectre d'émission de la lampe halogène mais aussi de celui de la diode laser à 532 nm. De plus, les bandes d'absorption montrent une

Partie II

Chapitre IV : De nouveaux colorants basés sur des structures polyaromatiques pour la polymérisation radicalaire sous irradiation visible

structure vibrationnelle. Les trois colorants présentent une forte absorption dans le visible (450-700 nm), mais le colorant **HAP-1** présente une bande d'absorption plus décalée vers les grandes longueurs d'onde (jusqu'au 600 nm) par rapport à **HAP-2** et **HAP-3**.

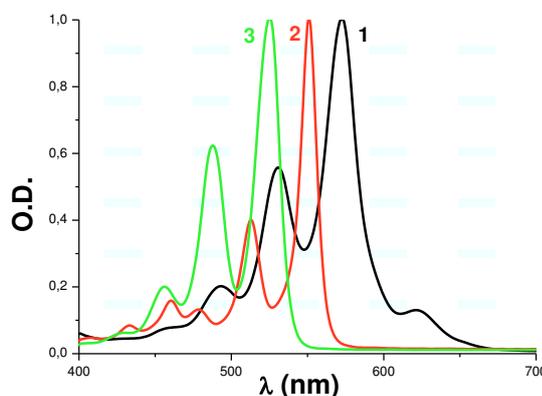


Figure 1 : Spectre d'absorption UV-visible des colorants à base de **HAP** dans le toluène (1) **HAP-1**, (2) **HAP-2**, et (3) **HAP-3**.

Les combinaisons **HAP/Ph₂I⁺** ont été étudiées comme amorceurs et les cinétiques de conversion des fonctions polymérisables en fonction du temps pour une irradiation avec la diode laser à 532 nm sont représentées dans la **Figure 2** pour le triméthylolpropane triacrylate (**TMPTA**). Toutes ces expériences ont été effectuées en laminé.

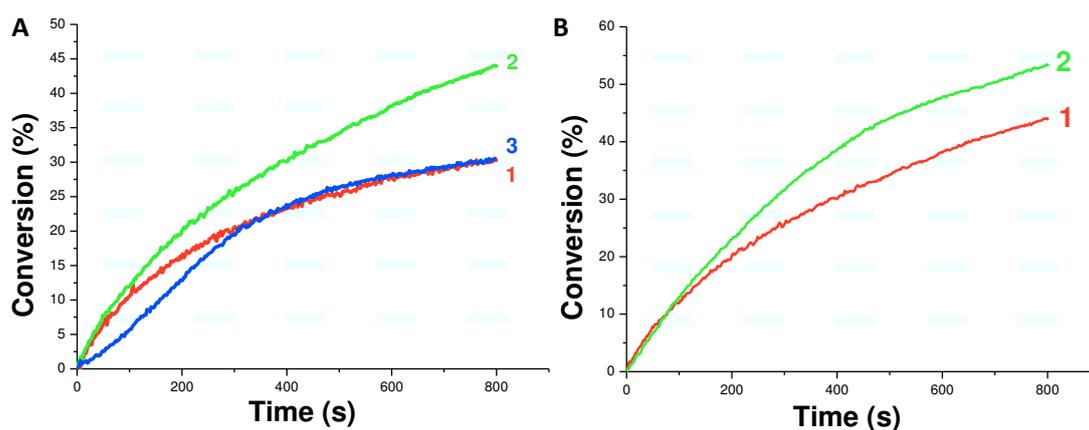


Figure 2 : Cinétiques de polymérisation du **TMPTA** en laminé, pour une irradiation avec la diode laser à 532 nm ($I \sim 80 \text{ mW/cm}^2$) en présence de: (A) 1) **HAP-1/Ph₂I⁺** (0.1%/1% w/w);

2) **HAP-2**/Ph₂I⁺ (0.1%/1% w/w); 3) **HAP-3**/Ph₂I⁺ (0.1%/1% w/w), et (B) 1) **HAP-2**/Ph₂I⁺ (0.1%/1% w/w); 2) **HAP-2**/Ph₂I⁺ (0.5%/1% w/w).

Lors de l'utilisation d'un système photoamorceur à deux composants **HAP-2**/Ph₂I⁺, une cinétique de polymérisation rapide et une conversion finale élevée (**Cf** ~ 40%) ont été observées. Les autres systèmes: **HAP-1** ou **HAP-3**/Ph₂I⁺ sont moins efficaces (**Cf** ~ 30%). La capacité de photoamorçage pour les systèmes **HAP**/Ph₂I⁺ diminue suivant la série : **HAP-2** > **HAP-1** ~ **HAP-3** (**Figure 2A**). Le colorant **HAP-2** semble être le plus efficace par rapport aux autres colorants. Ce comportement peut être lié en partie aux propriétés d'absorption respectives des **HAP** (572 nm, 548 nm, et 525 nm pour **HAP-1**, **HAP-2** et **HAP-3** respectivement). La différence de réactivité peut aussi être attribuée à la substitution du groupe C-H par un atome d'azote, qui possède un doublet non liant (**Schéma 1**).

- **Effet de la concentration en HAP-2 :**

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration du colorant, les deux systèmes **HAP-2**/Ph₂I⁺ (0.1%/1% w/w) et **HAP-2**/Ph₂I⁺ (0.5%/1% w/w) ont été comparés. La **Figure 2B** montre qu'une augmentation de la concentration du **HAP-2** de 0.4% conduit à une augmentation de la conversion finale (**Cf**) (~ 55% courbe 2 vs. ~ 40% courbe 1). Par conséquent, le fait d'augmenter la concentration en colorant favorise la polymérisation.

4. MÉCANISMES RÉACTIONNELS :

L'étude des propriétés photochimiques permet une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. Notre étude a été donc focalisée sur le colorant **HAP-2** qui est le plus efficace pour les réactions de polymérisation. La photolyse du **HAP-2**/Ph₂I⁺ montre une diminution rapide de l'absorbance (entre 500 et 600 nm) lors d'une irradiation avec la lampe halogène (**Figure 3A**). Un changement de la couleur de la solution contenant **HAP-2** a été clairement observé (du violet à incolore, **Figure 3B**). Cela met en évidence la réaction entre le sel d'iodonium et le colorant. Par ailleurs, une augmentation de l'absorbance entre 600 et 750 nm a été observée, cela peut s'expliquer par la formation d'une espèce active, le radical cation **HAP-2**^{•+} (en accord avec la réaction r2a). Ce processus peut être attribué à l'oxydation du **HAP-2** par Ph₂I⁺ donnant lieu à la formation du PhI, et un radical phényle Ph[•].



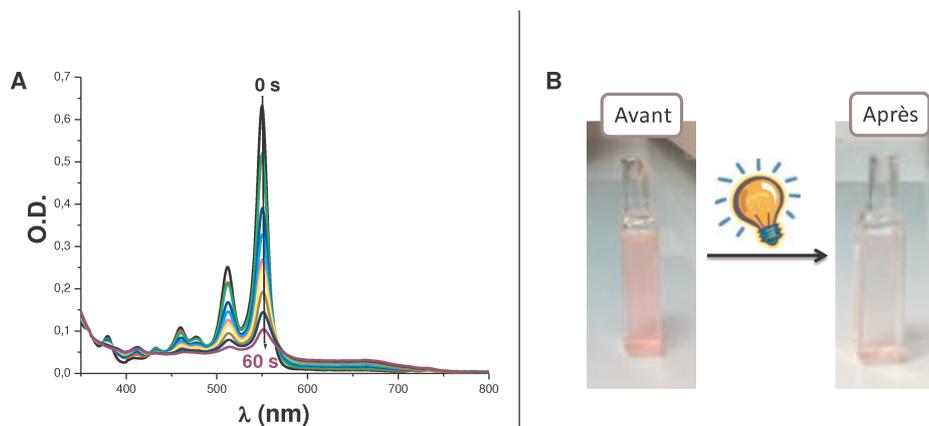
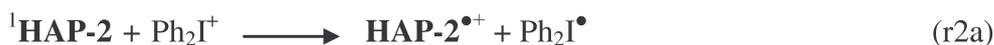


Figure 3 : (A) Photolyse du **HAP-2/Ph₂I⁺** dans le mélange acétonitrile/toluène (50%/50% w/w), sous air, pour une irradiation avec la lampe halogène; [Ph₂I⁺] = 0.02 M; et (B) couleur de la solution avant et après irradiation.

La réaction 2a est favorable de part les propriétés redox des réactifs ; $E_{\text{ox}}(\text{HAP-2}) = 0.69 \text{ V}$; $E_{\text{red}}(\text{Ph}_2\text{I}^+) = -0.2 \text{ V}$; $E_s = 2.23 \text{ eV}$ (calculé à partir du spectre de fluorescence de **HAP-2**). On obtient donc un ΔG_{et} favorable de -1.34 eV calculé à partir l'équation classique de **Rehm-Weller**: $\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_s + C$ [13] ; C est négligeable dans les solvants polaires [14]. Cette réaction montre bien la capacité du **HAP-2** à sensibiliser la décomposition du sel d'Iod et cela est en accord avec l'observation des radicaux Ph^\bullet (r2b) en **RPE** ($a_{\text{N}} = 14.21 \text{ G}$ et $a_{\text{H}} = 2.24 \text{ G}$; ces constantes de couplages hyperfins (hfc) sont en accord avec les données connues pour ce radical adduit) (**Figure 4**) [15].

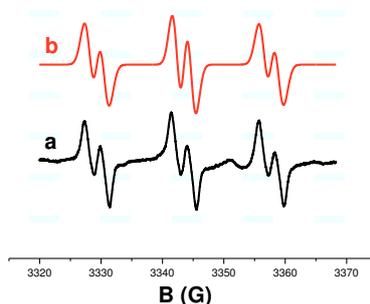


Figure 4 : Spectres RPE Spin Trapping obtenus après irradiation lumineuse de **HAP-2**/ Ph_2I^+ dans le tert-butylbenzène; $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0.01\text{M}$; sous argon; pour une irradiation avec la lampe halogène; (a) spectre simulé et (b) spectre expérimental.

Les radicaux phényles sont les espèces amorçantes pour la réaction de polymérisation radicalaire. En présence d'un monomère M, ces radicaux Ph^\bullet peuvent facilement être convertis en Ph-M^\bullet (r3) qui propagera ensuite la polymérisation.



5. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, de nouveaux colorants à base de structure polyaromatique ont été proposés pour la réaction de polymérisation radicalaire du **TMPTA** sous exposition lumineuse douce. Une meilleure efficacité est observée pour le système **HAP-2**/ Ph_2I^+ . Cette nouvelle classe de photoamorceurs semble avoir de grandes potentialités. Une optimisation des paramètres pour les réactions de polymérisation, ainsi qu'une étude plus détaillée doivent être encore réalisées.

RÉFÉRENCES

- 1) a) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**; b) J.P. Fouassier, Photochemistry and UV Curing, Eds.; Research Signpost: Trivandrum, India, **2006**; c) K.D. Belfied, J.V. Crivello, Photoinitiated polymerization, ACS Symposium series: American Chemical Society, Washington, DC, USA, vol. 847, **2003**; d) S. Davidson, Exploring the Science; Technology and Application of UV and EB Curing; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**; e) D.C. Neckers, UV and EB at the Millennium; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**; f) K. Dietliker, A compilation of photoinitiators commercially available for UV today, SITA Technology Ltd.: London, UK, **2002**; g) Macromolecular Engineering: From Precise Macromolecular Synthesis to Macroscopic Materials Properties and Applications, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2007**; Volume 1–4; h) X. Allonas, C. Crouxte-Barghorn, J.P. Fouassier, J. Lalevée, J.P. Malval, F. Morlet-Savary, Lasers in Chemistry, Ed., M. Lackner, Wiley-VCH., **2008**; i) J.P. Fouassier, X. Allonas, J. Lalevée, C. Dietlin, Handbook on photochemistry and photophysics of polymer materials, N.S. Allen, Eds, Wiley, USA, **2010**, 350; j) J.P. Fouassier, X. Allonas, Eds., Basics of photopolymerization reactions, Research Signpost, Trivandrum India, **2010**.
- 2) M.A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, Polym. Chem. **2013**, 4, 2313.
- 3) S.K. Doğruyol, Z. Doğruyol, N. Arsu, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2011**, 49, 4037.
- 4) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Macromolecules, **2013**, 46, 6744.
- 5) P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, L. Vidal, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, Macromolecules, **2014**, 47, 26.
- 6) P. Xiao, F. Dumur, M. Frigoli, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, Polym. Chem. **2013**, 4, 5440.
- 7) K. Kawamura, C. Ley, J. Schmitt, M. Barnet, X. Allonas, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2013**, 51, 4325.
- 8) K. Kawamura, J. Schmitt, M. Barnet, H. Salmi, C. Ley, X. Allonas, Chem. Eur. J. **2013**, 19, 12853.

- 9) L. Zhang, A. Fonari, Y. Zhang, G. Zhao, V. Coropceanu, W. Hu, S. Parkin, J.L. Brédas, A.L. Briseno, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17907.
- 10) a) K.N. Winzenberg, P. Kemppinen, G. Fanchini, M. Bown, G.E. Collis, C.M. Forsyth, K. Hegedus, T.B. Singh, S.E. Watkins, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5701; b) K.B. Burke, Y. Shu, P. Kemppinen, B. Singh, M. Bown, I. Liaw, R.M. Williamson, L. Thomsen, P. Dastoor, W. Belcher, C. Forsyth, K.N. Winzenberg, G.E. Collis, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 725.
- 11) L. Zhang, B. Walker, F. Liu, N.S. Colella, S.C.B. Mannsfeld, J.J. Watkins, T.Q. Nguyen, A.L. Briseno, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4266.
- 12) T.M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7260.
- 13) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259.
- 14) J. Lalevée, A. Dirani, M. El-Roz, X. Allonas, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003.
- 15) a) P. Tordo, Spin-trapping: recent developments and applications. In: N.M. Atherton, M.J. Davies, B.C. Gilbert, Eds., *Electron spin resonance*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; **1998**; b) H. Fischer, editor. *Landolt Bornstein: magnetic properties of free radicals*, vol. 26d. Berlin: Springer Verlag; **2005**; c) H. Chandra, I.M.T. Davidson, M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, 79, 2705; d) A. Alberti, R. Leardini, G.F. Pedulli, A. Tundo, G. Zanardi, *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, 113, 869.

PARTIE III

*Photoamorçeurs à base
de xanthène pour une
sensibilité dans le
proche visible*

SOMMAIRE

Sommaire	115
Partie III: Photoamorceurs à base de xanthène pour une sensibilité dans le proche visible	116
1. Introduction.....	116
2. Composés utilisés ; photoamorceurs, additifs et monomères.....	118
3. Propriétés d'absorption et orbitales moléculaires impliquées	119
4. Comportements photochimiques et mécanismes réactionnels	121
5. Efficacité des systèmes proposés pour des procédés de photopolymérisation.....	124
5.1. Photopolymérisation cationique de l'EPOX.....	124
5.2. Photopolymérisation radicalaire du TMPTA	127
6. Conclusion	128

PARTIE III : PHOTOAMORCEURS À BASE DE XANTHÈNE POUR UNE SENSIBILITÉ DANS LE PROCHE VISIBLE

1. INTRODUCTION :

Durant ces dernières années, beaucoup de travaux de recherche se sont orientés vers la polymérisation photo-induite pour des raisons économiques mais aussi écologiques. L'utilisation pratique ou industrielle de ce type de polymérisation est en croissance continue, pour différentes applications telles que les revêtements, les encres, les colles, le domaine de l'optoélectronique, l'imagerie laser, la stéréolithographie ou encore les nanotechnologies [1-13].

Les systèmes photoamorceurs à deux et/ou trois composants pour la polymérisation radicalaire (FRP), et la polymérisation cationique (CP) sont basés sur un photoamorceur (PA) et un ou deux additifs [12,13,14]. La recherche de nouveaux photoamorceurs reste toujours un sujet important.

Les dérivés de xanthène ont attiré un intérêt considérable comme composés organiques avec des applications dans les domaines biologiques et pharmaceutiques (en raison de leurs propriétés antibactériennes [15], antivirales [16] ou antitumorales [17], ainsi que d'une fluorescence sensible au pH pour la visualisation des biomolécules [18]). Certains dérivés de xanthène présentent une forte absorption dans le domaine du visible (500 nm - 600 nm) avec un grand choix de solubilité assurant diverses applications dans le domaine des colorants [19], ou encore dans la technologie laser (par exemple la rhodamine [20]). Des exemples de divers dérivés de xanthène rapportés dans la littérature sont donnés dans les références [21-24].

Depuis 2005, l'équipe de Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel a développé une nouvelle famille de molécules, ayant une architecture "3 π -2 spiro" (composés de 3 systèmes π : deux fluorènes et un dihydroindénofluorène, reliés par deux ponts spiro). Cette famille de molécules a été étudiée pour ses propriétés de luminescence. L'utilisation de certains de ces dérivés comme couche émissive a permis de préparer des diodes organiques électroluminescentes (OLED) ou "Organic Light Emitting Devices" en littérature anglo-saxonne [26-28]. Les composés "spiro" présentent plusieurs avantages tels que la suppression de la formation d'excimère à l'état solide, l'amélioration de la stabilité thermique et

morphologique, ou encore l'augmentation de la solubilité [25]. Dans ce contexte, la connexion d'unités spiroxanthène avec le fragment dihydro [1,2-b] indénofluorène ou le fragment pentaphénylène aboutit à la formation des composés dispiroxanthène-indéno [1,2-b] fluorène (**DSX-IF**) et dispiroxanthène-ladderpentaphénylène (**DSX-LPP**), respectivement. Cette combinaison a apporté de nouvelle génération de fluorophores bleus et violets basés sur l'architecture moléculaire "3 π -2 spiro" [29-31]. Ces deux composés proposés diffèrent par l'extension de la conjugaison- π de la chaîne principale de la structure.

Dans la thèse du Dr. N Cocherel, une partie était consacrée à la comparaison des propriétés d'un composé dispirofluorène (**DSF**) et d'un dispiroxanthène (**DSX**). Cette thématique a été ensuite poursuivie par l'étude des **DSX-IF** et **DSX-LPP** dans lesquels l'unité fluorène a été remplacée par une unité xanthène. Bien qu'ayant des propriétés similaires principalement dûes au corps dihydro-indénofluorène et tetrahydro-indacénodifluorène [29], les composés xanthènes ont conduit à une application **OLED** plus performante que celle du produit de départ (**DSF**) [29]. En effet, les travaux ont montré une évolution des propriétés notamment les maxima d'absorption et d'émission qui passent de la région UV (344 nm) pour **DSX-IF** à la région proche visible en particulier la région violet-bleu (394 nm) pour le **DSX-LPP**. Ces propriétés d'absorption intense dans le proche visible nous ont donc incité à étudier ces molécules comme des structures photoamorçantes.

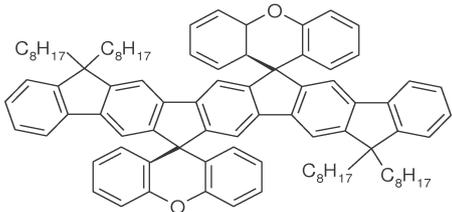
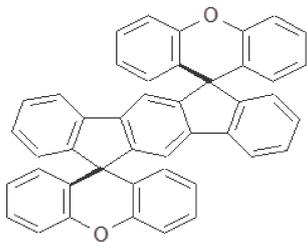
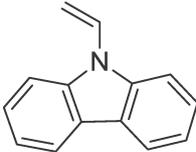
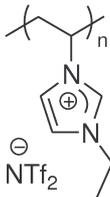
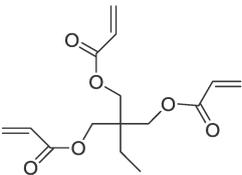
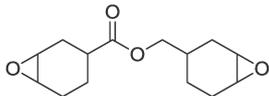
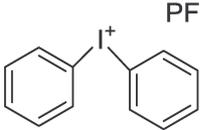
Dans cette partie, nous étudions l'efficacité de nouveaux systèmes photoamorceurs à deux et/ou trois composants basés sur les combinaisons de dérivés de xanthène/sel d'iodonium/(avec ou sans additif) pour amorcer des polymérisations radicalaires (**FRP**), ou cationiques (**CP**) sous irradiation proche visible (LED à 385 nm et à 405 nm). L'effet d'un nouvel additif (polymère ionique liquide **PIL**) a été étudié. À notre connaissance, c'est la première utilisation d'un **PIL** comme additif pour la polymérisation cationique.

L'amorçage de la photopolymérisation sera étudié grâce à un suivi de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**RT-FTIR**). Les processus photochimiques rencontrés seront étudiés par les techniques suivantes: photolyse laser éclair (**LFP**) et résonance paramagnétique électronique spin trapping (**RPE-ST**).

2. COMPOSÉS UTILISÉS; PHOTOAMORCEURS, ADDITIFS ET MONOMÈRES:

Le **Tableau 1** regroupe les photoamorceurs, les additifs ainsi que les monomères qui ont été étudiés dans cette partie.

Tableau 1 : Les composés utilisés.

Photoamorceurs ^[a]	<p>Dispiroxanthène-ladderpentaphénylène (DSX-LPP)</p> 	<p>Dispiroxanthène-indeno [1,2-b] fluorène (DSX-IF)</p> 
Additifs	<p>N-vinylcarbazole (NVK – Sigma-Aldrich)</p> 	<p>Polyvinyl éthyl imidazolium (PIL)^[b]</p> 
Monomères	<p>Triméthylolpropane triacrylate (TMPTA - Allnex)</p> 	<p>(3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4 époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX ou Uvacure 1500 - Allnex)</p> 
Sel d'iodonium	<p>Diphényliodonium hexafluorophosphate (Ph₂I⁺ ou Iod- Sigma-Aldrich)</p> 	

[a] Les photoamorceurs étudiés ont été synthétisés à l'Université de Rennes en collaboration avec le Dr. Cyril

Poriel [31]; [b] Le **PIL** a été synthétisé à l'Université de Liège en collaboration avec le Dr. Christophe

Detrembleur [32].

3. PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION ET ORBITALES MOLÉCULAIRES IMPLIQUÉES :

Les propriétés d'absorption UV-visible des dérivés **DSX-LPP** et **DSX-IF** sont présentées dans la **Figure 1**. L'absorption maximale est localisée dans la région proche visible pour **DSX-LPP**. De plus, les spectres comportent une structure vibrationnelle bien définie. Contrairement au **DSX-IF** qui absorbe entre 300 et 350 nm, le **DSX-LPP** présente un spectre d'absorption avec un excellent recouvrement avec le spectre d'émission des LED violettes à 385 nm et 405 nm. Les coefficients d'extinction molaire (ϵ) sont de 47 000 et 1200 $M^{-1} cm^{-1}$ à 385 nm, et 12 200 $M^{-1} cm^{-1}$ et 800 $M^{-1} cm^{-1}$ à 405 nm pour **DSX-LPP** et **DSX-IF**, respectivement. Les ϵ à la longueur d'onde maximale d'absorption pour les dérivés étudiés sont reportés dans le **Tableau 2**.

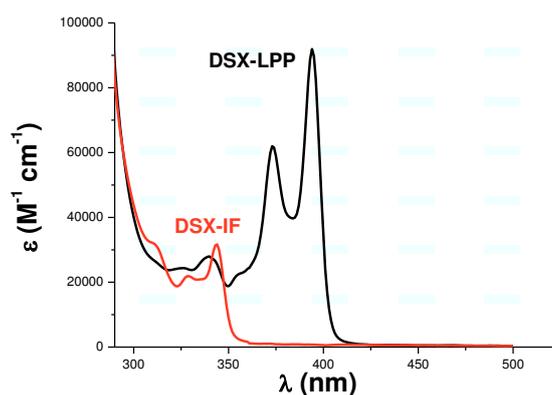


Figure 1: Propriétés d'absorption UV-visible des dérivés **DSX-IF** et **DSX-LPP** dans le toluène.

Comparé au xanthène de base [33], le spectre d'absorption du **DSX-LPP** montre un fort décalage bathochrome vers le proche visible (394 nm vs. 280 nm). De plus, le coefficient d'extinction molaire est beaucoup plus élevé pour la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) (91 000 $M^{-1} cm^{-1}$ à 394 nm et 2 600 $M^{-1} cm^{-1}$ à 280 nm, pour **DSX-LPP** et xanthène respectivement). Cela met bien en évidence l'intérêt des nouveaux systèmes proposés pour leurs propriétés d'absorption lumineuse.

Partie III

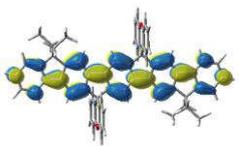
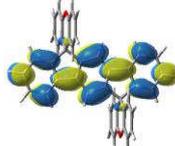
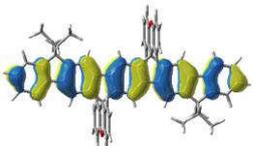
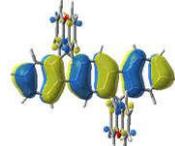
Photoamorceurs à base de xanthène pour une sensibilité dans le proche visible

Tableau 2 : Propriétés photochimiques des dérivés de xanthène: longueurs d'onde des maxima d'absorption et d'émission; potentiels d'oxydation E_{ox} [31]; rendements quantiques de fluorescence Φ_{fluo} [31]; énergies de l'état singulet E_{S1} [31]; et la variation d'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron avec Iod (ΔG_{et}).

	λ_{max} (nm) d'absorption [ϵ en $M^{-1} cm^{-1}$]	λ_{max} (nm) d'émission	E_{S1} (eV)	E_{ox} (V.vs.ECS)	ΔG ($^1DSX/Iod$) (eV)	Φ_{fluo}
DSX-LPP	394 [91 862]	399	3.13	1.05	-1.88	0.91
DSX-IF	344 [31 465]	343	3.59	1.39	-2.00	0.63

La bande d'absorption décalée vers les plus grandes longueurs d'onde correspond à une transition HOMO \rightarrow LUMO. Le **Tableau 3** décrit les orbitales moléculaires HOMO et LUMO associées à **DSX-LPP** et **DSX-IF**. Pour les deux composés, les HOMO et les LUMO sont localisées sur la chaîne principale, mais une délocalisation plus forte pour **DSX-LPP** par rapport à **DSX-IF** est clairement observée. Ceci est en accord avec un plus grand effet bathochrome pour **DSX-LPP**.

Tableau 3 : Orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) associée à la transition électronique HOMO \rightarrow LUMO (UB3LYP/6-31G*) pour **DSX-LPP** et **DSX-IF**.

PA Orbitales moléculaires	DSX-LPP	DSX-IF
LUMO		
HOMO		

4. COMPORTEMENTS PHOTOCHIMIQUES ET MÉCANISMES RÉACTIONNELS :

La photolyse des dérivés de xanthène **DSX-LPP** et **DSX-IF** a été effectuée dans un mélange acétonitrile/toluène (50%/50% w/w) sous irradiation avec la LED à 405 nm ($\sim 110 \text{ mW/cm}^2$) (**Figure 2**). L'irradiation de la solution **DSX-LPP/Ph₂I⁺** conduit à une forte diminution des bandes d'absorption à 374 nm et à 394 nm (**Figure 2A**). Cela s'explique par la décomposition du sel d'iodonium, qui est probablement photosensibilisée par le photoamorceur. En même temps, une augmentation de l'absorption à 405 nm est à noter lors de l'irradiation. Elle pourrait correspondre à la formation des espèces réactives telles qu'un radical cation résultant de l'oxydation du **DSX-LPP** par le **Ph₂I⁺**. Au contraire, pour la solution **DSX-IF/Ph₂I⁺**, il n'y a pas de photolyse observée, en raison des très faibles propriétés d'absorption du **DSX-IF** dans ces conditions (**Figure 2B**). Ce résultat est en accord avec la non réactivité de ce composé dans les réactions de polymérisation (voir après).

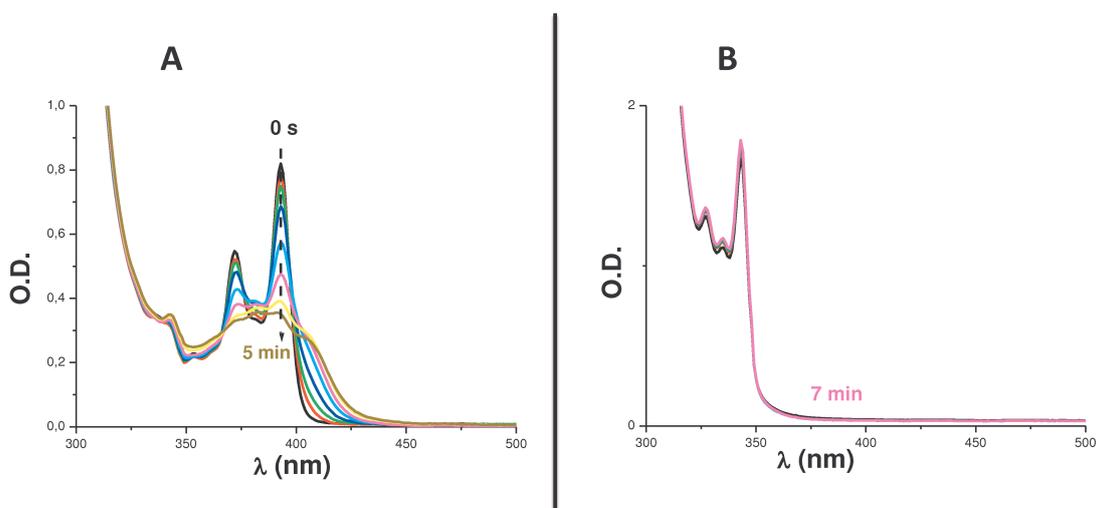


Figure 2. Photolyse de **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (A) et **DSX-IF/Ph₂I⁺** (B) dans le mélange acétonitrile/toluène (50%/50% w/w); sous air; pour une irradiation avec la LED à 405 nm; $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0.03 \text{ M}$.

Pour mettre en évidence les mécanismes réactionnels proposés, des études sur la fluorescence des dérivés de xanthène ont été réalisées. Ainsi, les rendements quantiques de fluorescence (Φ_{flu}) obtenus expérimentalement [31] (**Tableau 2**) donnent des informations importantes sur le mécanisme d'amorçage. Les valeurs de Φ_{flu} sont très élevées (> 0.6) ce qui indique que les voies de désactivation non radiatives sont réduites pour **DSX-IF** et **DSX-LPP**

[31]. Par conséquent, le comportement de ces nouveaux photoamorceurs (Φ_{fluo} élève) indique qu'ils peuvent agir en tant que donneurs ou accepteurs d'électron. Ce comportement est différent du produit de référence xanthène, $\Phi_{\text{fluo}} = 0.02$ [33]. Cette différence de valeur met en évidence la forte photoréactivité des dérivés de xanthène par rapport à la référence xanthène. L'étude des mécanismes réactionnels a été focalisée sur le **DSX-LPP** qui est plus réactif que le **DSX-IF**, et possède des propriétés d'absorption lumineuse plus importantes.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'amorçage, la constante de quenching de fluorescence du **DSX-LPP**/ Ph_2I^+ a été déterminée par application de l'équation classique du traitement **Stern-Volmer**:

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [Q]$$

Avec, I_0 et I les intensités de fluorescence observées en absence et en présence, respectivement, du quencheur (Ph_2I^+); $[Q]$ est la concentration du quencheur (le quencheur utilisé dans notre travail est le sel d'iodonium Ph_2I^+) et K_{sv} est la constante du quenching du traitement **Stern-Volmer**.

Dans notre travail, il a été observé que $K_{sv} = 16.9 \text{ M}^{-1}$ pour le **DSX-LPP**; avec $K_{sv} = k_q \tau_0$ (τ_0 est la durée de vie de fluorescence sans quencheur mesurée par la technique de photolyse laser éclair (**LFP**) et k_q est la constante de désactivation de fluorescence de **DSX-LPP** par le sel d'iodonium). La durée de vie de l'état excité singulet (r_1) a été trouvée courte $< 6 \text{ ns}$. **DSX-LPP** présente donc une constante de quenching élevée $k_q > 2.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ceci est en accord avec la forte efficacité du **DSX-LPP**, ainsi que son bon comportement dans les réactions de polymérisation.

Les potentiels d'oxydation des dérivés de xanthène ont été mesurés [31] (**Tableau 2**). L'enthalpie libre (ΔG_{et}) pour le processus de transfert d'électron (r_2a) a été déterminée selon l'équation de **Rehm-Weller** [35,36]:

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_s + C$$

D'après les valeurs de ΔG_{et} obtenues (**Tableau 2**) qui sont négatives (-1.88 eV et -2.00 eV pour **DSX-LPP** et **DSX-IF**, respectivement), la réaction (r_2a) peut être considérée comme très favorable. Par conséquent, un processus de transfert d'électron a lieu (r_2a) générant le

radical $\text{Ph}_2\text{I}^\bullet$. La valeur élevée de la constante de quenching trouvée est en plein accord avec la variation d'enthalpie libre (ΔG_{et}) très favorable.

Le radical $\text{Ph}_2\text{I}^\bullet$ résultant (r2a) peut facilement se décomposer en donnant alors des radicaux phényles Ph^\bullet (r2b). Cette réaction est en pleine adéquation avec l'observation de Ph^\bullet en **RPE-ST**, lors de l'irradiation du **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (**Figure 3**). Les constantes de couplages hyperfins hfc ($a_{\text{N}} = 14.1 \text{ G}$ et $a_{\text{H}} = 2.14 \text{ G}$) sont en accord avec les données connues pour ce radical adduit [37].



Comme cela a été déjà mentionné dans d'autres systèmes **PA/Ph₂I⁺** [12a,b,e,13,14a,38], le radical cation $\text{DSX}^{\bullet+}$ (r2a) et le radical phényle Ph^\bullet (r2b) semblent être les structures responsables de l'amorçage de la polymérisation cationique d'**EPOX**, et de la polymérisation radicalaire du **TMPTA**, respectivement.

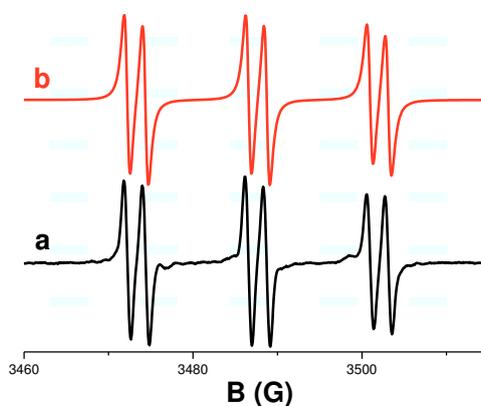


Figure 3 : Spectres RPE Spin Trapping (a) expérimental et (b) simulé obtenus après irradiation lumineuse de **DSX-LPP/Ph₂I⁺** dans le tert-butylbenzène; $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0.01\text{M}$; PBN est utilisé comme spin trap; sous argon; pour une irradiation avec la LED à 405 nm.

5. EFFICACITÉ DES SYSTÈMES PROPOSÉS POUR DES PROCÉDÉS DE PHOTOPOLYMÉRISATION :

5.1. Photopolymérisation cationique de l'EPOX :

La polymérisation cationique par ouverture du cycle de la résine époxy (EPOX) a été réalisée sous air. La forte absorption du **DSX-LPP** dans la région du proche visible permet une couverture efficace du spectre d'émission des LED violettes (385 nm et 405 nm). Les meilleures cinétiques de conversion en fonction du temps pour une source d'irradiation donnée sont représentées dans les **Figures 4 et 5**.

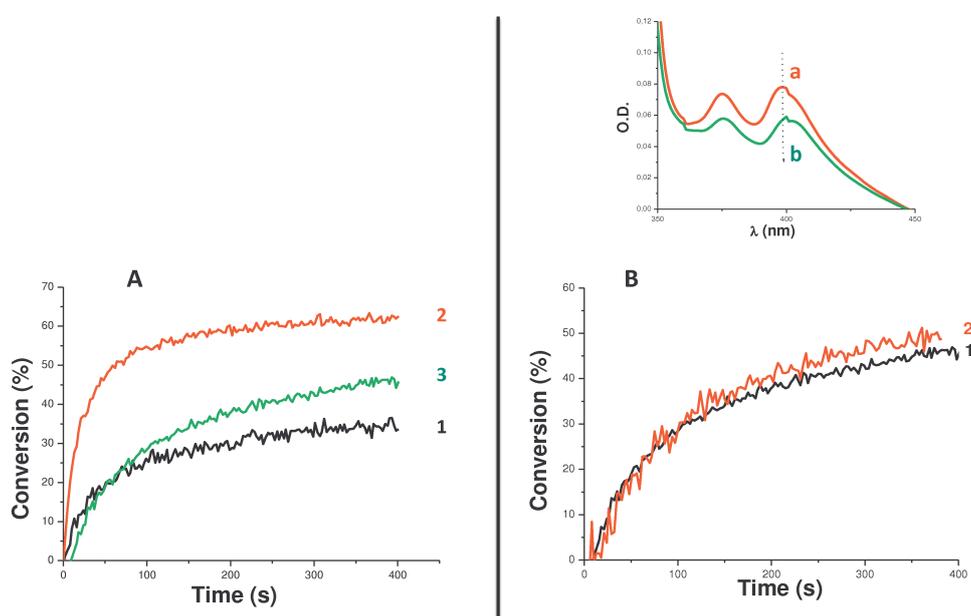


Figure 4 : Cinétiques de photopolymérisation de l'EPOX sous air en présence de (A) (1) **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.25%/1% w/w); (2) **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w) pour une irradiation avec la LED à 405 nm; (3) **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w) pour une irradiation avec la LED à 385 nm; (B) (1) **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w); (2) **DSX-LPP/Ph₂I⁺/NVK** (0.5%/1%/2% w/w/w) pour une irradiation avec la LED à 385 nm. Insert: spectres d'absorption UV-visible d'un film contenant **DSX-LPP/Ph₂I⁺/NVK** (0.5%/1%/2% w/w/w); avant (a) et après irradiation (b).

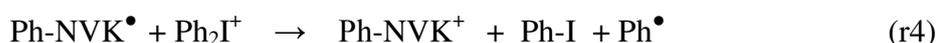
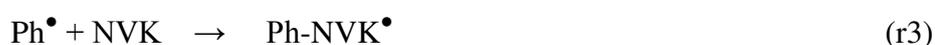
En utilisant une irradiation avec la LED à 405 nm, une polymérisation efficace (conversion finale (**Cf**) élevée et vitesse de polymérisation (**Rp**) rapide) est observée avec le système **DSX-LPP/Ph₂I⁺**. L'efficacité du système proposé est renforcée par l'augmentation de la concentration du **DSX-LPP** de 0.25% à 0.5%, conduisant à une augmentation de la

conversion finale **Cf** (de 34% à 62%), avec de plus une amélioration significative de la vitesse de polymérisation **Rp** (**Figure 4A**, courbe 1 vs. courbe 2).

D'autre part, lorsqu'une irradiation avec la LED à 385 nm est utilisée pour un système photoamorceur à deux-composants **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w) (**Figure 5A** courbe 3), une cinétique de polymérisation lente est observée avec une **Cf** de l'ordre de 45%. L'excellent profil de polymérisation avec la LED à 405 nm est évidemment attribué à l'intensité lumineuse plus élevée (~110 mW/cm² pour la LED à 405 nm, et ~ 18 mW/cm² pour la LED à 385 nm), malgré les plus faibles propriétés d'absorption du **DSX-LPP** à 405 nm. Une surface sèche au toucher est observée. De manière intéressante, il n'y a pas de polymérisation avec **DSX-LPP** seul. À noter que pour le système à base de **DSX-IF**, il n'y a pas de polymérisation observée en raison de la faible absorption de ce composé dans la gamme des longueurs d'onde des sources d'irradiation utilisées.

D'une manière remarquable, l'ajout d'un additif tel que le N-vinylcarbazole (NVK) améliore légèrement le profil de polymérisation pour une irradiation avec la LED à 385 nm. La variation de la vitesse de polymérisation **Rp** n'est pas significative, mais une légère augmentation de la conversion finale **Cf** est atteinte (~ 49% au lieu de 45%; **Figure 4B**; courbe 2 vs. courbe 1). Un tel comportement montre que cet additif ne conduit pas à de meilleurs résultats, et que le système photoamorceur à deux-composants **DSX-LPP/Ph₂I⁺** est déjà très efficace pour amorcer une polymérisation cationique. Une surface sèche au toucher est observée avec **DSX-LPP/Ph₂I⁺/NVK**. Il est à noter que pour ce système, une décoloration importante est observée au cours de la réaction de polymérisation (**Figure 4B**; insert); cela a été mis en évidence par la diminution remarquable de la bande d'absorption à 400 nm déterminée avant et après polymérisation. Cette propriété est importante pour des applications industrielles qui nécessitent un polymère final non coloré.

En présence du NVK, les radicaux phényles Ph[•] sont facilement convertis en Ph-NVK[•] par une addition du Ph[•] sur la double liaison du NVK (r3), comme c'est déjà reporté dans [39]. Les radicaux Ph-NVK[•] peuvent s'oxyder facilement en présence du Ph₂I⁺ [34,40], générant des cations Ph-NVK⁺ (r4). Ces derniers sont des excellentes structures amorçantes pour la polymérisation cationique [34,40,41].



- **Le PIL comme un nouvel additif pour la polymérisation cationique :**

L'effet du **PIL** sur le système à deux-composants **DSX-LPP/Ph₂I⁺** a été étudié. Pour une irradiation avec la LED à 405 nm, aucune amélioration n'est à noter, des cinétiques similaires sont observées (**Figure 5A**). Mais pour une irradiation avec la LED à 385 nm, le **PIL** améliore de manière significative les cinétiques de polymérisation (vitesse de polymérisation **R_p** intéressante et **C_f** élevée) avec une augmentation de 15% de conversion (**Figure 5B**, courbe 2 vs. courbe 1). Une surface sèche au toucher est ainsi observée. Cela démontre un effet additif très important. Ces résultats peuvent être attribués à la capacité du **PIL** à stabiliser la propagation des espèces cationiques empêchant ainsi un processus de terminaison prématuré.

La capacité du système photoamorceur à base de **DSX-LPP** à amorcer la polymérisation cationique semble être très prometteuse. Ce dernier a été comparé avec un système de référence déjà très connu dans la littérature: **anthracène/Ph₂I⁺**. Les résultats montrent que le **DSX-LPP** est un meilleur photoamorceur que l'**anthracène** (**Figure 6**).

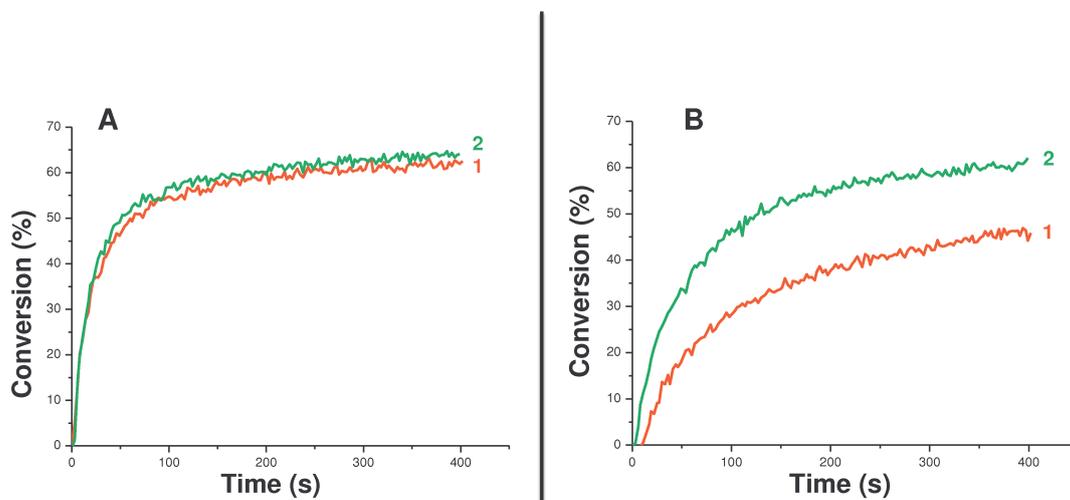


Figure 5 : Cinétiques de photopolymérisation de l'**EPOX** sous air en présence de (A) (1) **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w); (2) **DSX-LPP/Ph₂I⁺/PIL** (0.4%/1%/5% w/w/w) pour une irradiation avec la LED à 405 nm (A) et la LED à 385 nm (B).

Par conséquent, **DSX-LPP** peut être considéré comme un meilleur photosensibilisateur pour la décomposition du sel d'iodonium. Une cinétique rapide pour la polymérisation cationique du système **DSX-LPP/Ph₂I⁺** irradiée avec la LED à 405 nm a été observée (**Figure 6**, courbe 2 vs. courbe 1). Ce comportement est lié aux propriétés

d'absorption importante du **DSX-LPP**. Ce dernier est caractérisé par des bandes d'absorption plus décalées vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'anthracène.

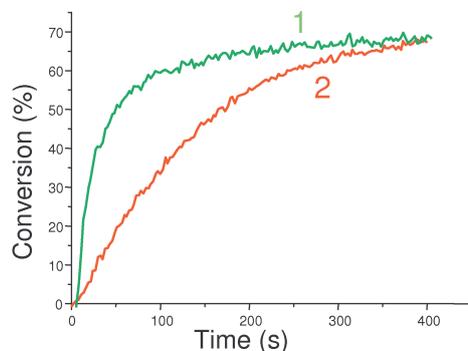


Figure 6. : Cinétiques de photopolymérisation *sous air* de l'**EPOX** pour une irradiation avec la LED à 405 nm en présence de: (1) **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w); et (2) **anthracène/Ph₂I⁺**(0.5%/1% w/w).

5.2. Photopolymérisation radicalaire du **TMPTA** :

La polymérisation radicalaire du monomère acrylique **TMPTA** peut être également réalisée avec le système photoamorceur **DSX-LPP/Ph₂I⁺** en laminé. Cet aspect photoamorçage radicalaire du **DSX-LPP** est probablement dû à la formation des radicaux phényles déjà observés dans les expériences de **RPE-ST**.

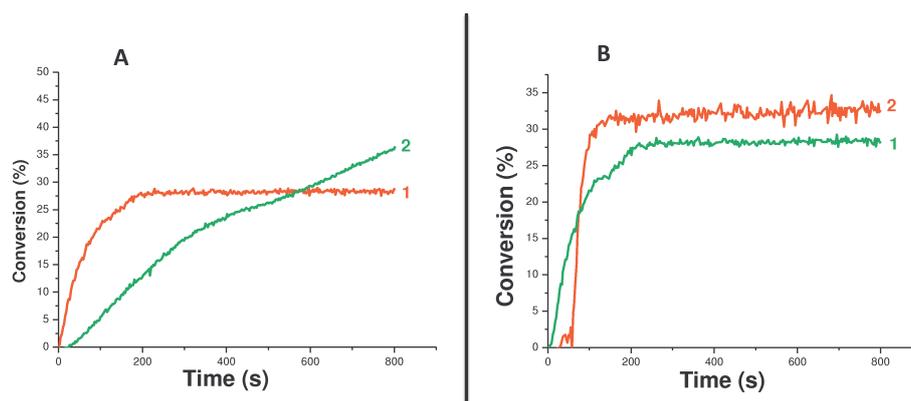


Figure 7 : Cinétiques de photopolymérisation du **TMPTA** en laminé en présence de (A) **DSX-LPP/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w) pour une irradiation avec (1) la LED à 405 nm; (2) la LED à 385 nm; et (B) (1) **DSX-LPP/Ph₂I⁺**(0.5%/1% w/w); (2) **DSX-LPP/Ph₂I⁺/NVK** (0.5%/1%/2% w/w/w) pour une irradiation avec la LED à 405 nm.

Lors d'une irradiation avec la LED à 385 nm, une conversion finale **Cf** de ~40% est atteinte. Cependant, une cinétique de polymérisation assez lente est observée (**Figure 7A**, courbe 2). Une excellente amélioration de la cinétique de polymérisation est observée sous une irradiation avec la LED à 405 nm, mais une **Cf** de ~30% est atteinte. Ce comportement peut s'expliquer par l'intensité lumineuse élevée pour la LED à 405 nm. L'effet de l'additif NVK est significatif (**Rp** intéressante et **Cf** élevée) (**Figure 7B**, courbe 2 vs. courbe 1).

6. CONCLUSION :

Les résultats présentés dans cette partie soulignent l'intérêt des dérivés de xanthène en tant que photoamorceurs pour la polymérisation cationique de l'**EPOX** et la polymérisation radicalaire du **TMPTA**. Le système à trois-composants **DSX-LPP/Ph₂I⁺/NVK** ou (**PIL**) est efficace pour amorcer les réactions de polymérisation dans des conditions douces. Un grand effet additif du **PIL** pour la polymérisation cationique sous air est observé. De plus, le **PIL** est utilisé pour la première fois comme un additif dans les réactions de polymérisation. Ces travaux confirment ainsi le fort potentiel de ces dérivés pour des applications industrielles. D'autres systèmes basés sur des dérivés du xanthène peuvent être développés afin d'améliorer la performance des réactions de polymérisation.

RÉFÉRENCES

- 1) S. Davidson, Exploring the Science; Technology and Application of UV and EB Curing; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**.
- 2) D.C. Neckers, UV and EB at the Millenium; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**.
- 3) S.P. Pappas. UV-Curing: Science and Technology; Plenum Press: New York, NY, USA, **1992**.
- 4) R.W. Peiffer, in Photopolymerization: Fundamentals and Applications, ACS Symp. Ser. Eds.; A.B. Scranton, A. Bowman, American Chemical Society: Washington, DC, USA, vol. 673, **1997**.
- 5) M.K. Mishra, Y. Yagci, Handbook of Vinyl Polymers; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **2009**.
- 6) A. Reiser, Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists; Wiley: New York, NY, USA, **1989**.
- 7) R. Schwalm, UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications, Elsevier, Oxford, UK, **2007**.
- 8) W. Schnabel, Polymer and Light: Fundamental Technical Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**.
- 9) J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Radiation Curing in Polymer Science and Technology; Eds.; Chapman & Hall: London, UK, **1993**.
- 10) C.G. Roffey, Photogeneration of Reactive Species for UV Curing, John Wiley & Sons, **1997**, chapter 5.
- 11) J.G. Drobny, Radiation Technology for Polymers, CRC Press, Boca Raton, **2003**.
- 12) a) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**; b) K.D. Belfied, J.V. Crivello, Photoinitiated polymerization, ACS Symposium series: American Chemical Society, Washington, DC, USA, vol. 847, **2003**; c) K. Dietliker, A compilation of photoinitiators commercially available for UV today, SITA Technology Ltd.: London, UK, **2002**; d) N.S. Allen, Photochemistry and photophysics of polymer materials, USA: Wiley, **2010**; e) J.P. Fouassier, X. Allonas, Basics of photopolymerization reactions. Trivandrum in (India): Research Signpost, **2010**.
- 13) a) J.P. Fouassier, J. Lalevée, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**; b) P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M.A.

- Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 41, 32.
- 14) a) J.V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**; b) Y. Yagci, G. Hizal, *Trends Photochem. Photobiol.* **1999**, 5, 139; c) Y. Yagci, I. Lukac, W. Schnabel, *Polymer*, **1993**, 34, 1130; d) D. Dossow, Q.Q. Zhu, G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel, *Polymer*, **1996**, 37, 2821; e) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 1059.
- 15) J.P. Poupelin, G. Saint-Ruf, O. Foussard-Blanpin, *Eur. J. Med. Chem.* **1978**, 13, 67.
- 16) J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C.C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* **1990**, 14, 1075.
- 17) G.W. Rewcastle, G.J. Atwell, Z.A. Li, B.C. Baguley, W.A. Denny, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 217.
- 18) C.G. Knight, T. Stephens, *Biochem. J.* **1989**, 258, 683.
- 19) A.T. Peters, M.J. Bide, *Dyes and Pigments*, **1985**, 6, 349.
- 20) M. Ahmad, T.A. King, D.K. Ko, B.H. Cha, J. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35, 1473.
- 21) A. Bekaert, J. Andrieux, M. Plat, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2805.
- 22) D.W. Knight, P.B. Little, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 14, 1771.
- 23) C.W. Kuo, J.M. Fang, *Synth. Commun.* **2001**, 31, 877.
- 24) J.Q. Wang, R.G. Harvey, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 5927.
- 25) T.P.I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1011.
- 26) N. Cocherel, C. Poriel, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Audebrand, A.M.Z. Slawin, L. Vignau, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11328.
- 27) M. Romain, D. Tondelier, J.C. Vanel, B. Geffroy, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, R. Métivier, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14147.
- 28) C. Poriel, J.J. Liang, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Cocherel, A.M.Z. Slawin, D. Horhant, M. Virboul, G. Alcaraz, N. Audebrand, L. Vignau, N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 10055.
- 29) N. Cocherel, C. Poriel, L. Vignau, J.F. Bergamini, J. Rault-Berthelot, *Org. Lett.* **2010**, 12, 452.

- 30) C.D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature*, **2003**, 421, 829.
- 31) C. Poriel, N. Cocherel, J. Rault-berthelot, L. Vignau, O. Jeannin, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12631.
- 32) D. Cordella, A. Kermagoret, A. Debuigne, C. Jérôme, D. Mecerreyes, M. Isik, D. Taton, C. Detrembleur, *Macromolecules*, **2015**, 48, 5230.
- 33) M.G. Siskos, A.K. Zarkadis, P.S. Gritzapis, O. Brede, R. Hermann, V.S. Melissas, G.G. Gurzadyan, A.S. Triantafyllou, V. Georgakilas, *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, 182, 17.
- 34) Y. Hua, J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3697.
- 35) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259.
- 36) J. Lalevée, A. Dirani, M. El-Roz, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003.
- 37) J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2010**, 43, 10191.
- 38) J.V. Crivello, *Ring Opening Polymerization; Mechanisms; Catalysis; Structures; Utility*, in Brunelle, D.J., Ed.; Hanser: Munich, **1993**.
- 39) J. Lalevée, F. Dumur, C.R. Mayer, D. Gigmes, G. Nasr, M.A. Tehfe, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4134.
- 40) J. Lalevée, M.A. Tehfe, A. Zein-Fakih, B. Ball, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 802.
- 41) H. Mokbel, F. Dumur, S. Telitel, L. Vidal, P. Xiao, D.L. Versace, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5679.

Partie IV

*Développement de
nouveaux
photoamorceurs à base
de structures
inorganiques*

SOMMAIRE

Sommaire	132
Partie IV: Développement de nouveaux photoamorceurs à base de structures inorganiques	134
Chapitre I: Nouveaux sels d'oniums à base de polyoxométallates comme nouveaux photoamorceurs mono-composant pour la polymérisation radicalaire et cationique	135
1. Introduction	135
2. Les polyoxométallates : des structures inorganiques	135
3. Objectif du travail	136
4. Les limitations et les enjeux	137
5. Les composés chimiques étudiés	137
6. Propriétés photochimiques des nouveaux sels d'onium	138
6.1. Spectres d'absorption UV-visible	138
6.2. Photolyse des nouveaux sels d'onium.....	140
7. Efficacité en photopolymérisation des POM/sels d'onium	141
7.1. La photopolymérisation radicalaire de la résine acrylique (TMPTA).....	141
7.2. La photopolymérisation cationique de la résine époxy (EPOX)	142
7.3. La photopolymérisation cationique de la résine éther vinylique (DVE-3).....	144

Partie IV

Développement de nouveaux photoamorceurs à base de structures inorganiques

7.4. La photopolymérisation hybride radicalaire/cationique du mélange TMPTA/EPOX	145
8. Mécanismes réactionnels.....	146
9. Photosensibilisation des POM.....	149
10. Application photocatalytique ; dégradation de colorants azoïques	150
11. Conclusion.....	154
Chapitre II: Les pérovskites	158
1. Introduction.....	158
2. La photopolymérisation radicalaire du TMPTA.....	161
3. La photopolymérisation cationique de l'EPOX.....	163
4. Conclusion	164

PARTIE IV : DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX PHOTOAMORCEURS À BASE DE STRUCTURES INORGANIQUES

Il est apparu clairement que le développement de systèmes photoamorceurs devrait procéder par de nouveaux concepts, assurant une amélioration de leurs réactivités physico-chimiques. Dans cette direction, une amélioration significative peut être attendue avec l'introduction de la chimie inorganique dans les systèmes photoamorceurs.

L'incorporation de structures inorganiques telles que les polyoxométallates (**POM**) et les pérovskites dans les réactions de photopolymérisation semble être une méthode prometteuse. Cette nouvelle approche est prévue pour développer des matériaux polymères hybrides avec des propriétés modifiées par rapport à des matériaux polymères seuls.

Les propriétés physico-chimiques ainsi que les diverses applications industrielles des structures inorganiques (les **POM** et les pérovskites) sont à l'origine d'un regain d'intérêt pour les polymères hybrides qui présentent un fort potentiel technologique et devraient apporter des améliorations significatives dans notre quotidien. Leur grande stabilité thermique est aussi une qualité très recherchée.

Cette partie se divise en deux chapitres. Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés à développer de nouveaux sels d'onium avec un nouveau contre-anion comme un **POM**. Ces derniers sont considérés comme de nouveaux photoamorceurs basés sur un seul composant. De plus, ces **POM** ont été également testés pour une application photocatalytique portant sur la photodégradation d'un colorant azoïque. Le deuxième chapitre présente la première utilisation des pérovskites dans des systèmes photoamorceurs. Ces nouveaux systèmes photoamorceurs à base de structures minérales ont été trouvés très efficaces pour amorcer les réactions de photopolymérisation radicalaire et cationique.

CHAPITRE I : NOUVEAUX SELS D'ONIUM À BASE DE POLYOXOMÉTALLATES COMME NOUVEAUX PHOTOAMORCEURS MONO-COMPOSANT POUR LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE ET CATIONIQUE

1. INTRODUCTION :

Au cours des deux dernières décennies, les réactions de photopolymérisation et surtout les réactions de photopolymérisation cationiques ont eu un intérêt croissant pour diverses applications (les revêtements, les optiques, les encres, la médecine, etc..). Ces réactions de photopolymérisation sont généralement réalisées avec l'aide de sels d'onium [1,2] (voir **Partie I**). Ces derniers sont caractérisés par une bonne stabilité thermique, une solubilité dans la plupart des monomères cationiques, ainsi qu'une forte efficacité pour générer des espèces réactives durant la photolyse [3]. De plus, ils possèdent des rendements quantiques de photolyse très élevés. Les sels d'oniums tels que le sel de diaryliodonium et de triarylsulfonium (et leurs dérivés) [4-5] sont les sels les plus importants commercialement ainsi que les plus connus des photoamorceurs (PA) cationiques. Ils comportent une partie cationique (la charge positive sur l'iode ou sur le soufre est liée au groupement aromatique) et un contre-ion [6-9]. Le rôle de sels d'onium comme photoamorceur pour la polymérisation cationique dépend de la nature de la partie cationique et du contre-ion associé à ces composés. Cependant, la nature du contre-ion présente un effet sur l'efficacité de la polymérisation. Concernant les contre-ions, pour les plus couramment utilisés, la vitesse de la polymérisation cationique suit l'ordre suivant selon la nucléophilie $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^-$ [10]. Par conséquent, un contre-ion très nucléophile peut arrêter la réaction de polymérisation. Notre travail consiste à rechercher d'autres contre-ions qui pourraient être photochimiquement activés.

2. LES POLYOXOMÉTALLATES: DES STRUCTURES INORGANIQUES :

Les polyoxométallates (POM) constituent une classe unique de clusters inorganiques anioniques de type métal-oxygène avec une grande variété de topologies et de compositions [11]. Ce sont des polyanions résultant de la condensation en milieu acide d'ions MO_4^{2-} , pour donner lieu à des isopolyanions de formule $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$, ou à des hétéropolyanions de formule $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$, avec (M représentant un atome métallique (M=W, Mo, V...), où l'hétéroélément

X est en général un atome de phosphore, ou de silicium). Il existe un nombre important de types de **POM**, parmi lesquels quatre ont été plus particulièrement étudiés. Ils se distinguent par leurs structures : les hétéropolyanions de types Dawson et Keggin, ainsi que les isopolyanions de types Anderson et Lindqvist [11]. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux **POM** de type Keggin, puisqu'ils sont thermiquement stables et facilement accessibles.

Bien que les **POM** aient été découverts dans les années 1820 [12], la chimie des **POM** est aujourd'hui un domaine en croissance rapide parce que ces entités nanomoléculaires présentent une combinaison unique de différentes propriétés, tels que la composition, la taille, la forme, les potentiels redox, et la solubilité [13-15]. La conception et la synthèse des **POM** ont attiré un grand intérêt pour leurs grandes applications potentielles: la photocatalyse [16], la chimie analytique [17], la biochimie [18], la médecine (les **POM** peuvent présenter des propriétés antitumorales et antivirales) [19], l'utilisation dans l'industrie des colorants et des pigments [20], la science des matériaux [21], l'électrochimie [22], les matériaux magnétiques [23], les nanomatériaux [24], et l'utilisation dans les matériaux optiques [25]. Cependant, les catalyseurs à base de **POM** ont été également utilisés comme catalyseurs acides régénérés en polymérisation cationique thermique [26]. De plus, les **POM** ont la capacité d'agir seul comme un catalyseur redox photo-actif dans les réactions de polymérisation radicalaires [27,28]. Récemment, dans notre laboratoire, ils ont permis d'élaborer des matériaux hybrides in-situ **POM**/polymère en utilisant une nouvelle voie impliquant une réaction de photopolymérisation où le **POM** est utilisé à la fois comme un photoamorceur et comme dopant dans la polymérisation par ouverture de cycles époxydes [29-31]. On montrera que l'incorporation du **POM** améliore ainsi les propriétés mécaniques des matériaux.

3. OBJECTIF DU TRAVAIL :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier le rôle de **POM** comme un nouveau contre-ion pour le sel de diphényliodonium (Ph_2I^+) et le sel de thianthrénium (TH). À notre connaissance, cela n'a jamais été utilisé comme système photoamorceur pour des réactions de polymérisation. Les structures étudiées sont regroupées dans le **Schéma 1**. Pour pallier à la mauvaise solubilité du $[(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}] (\text{Ph}_2\text{I}^+)_4$ (également nommé **SiMo₁₂-Iod**, où Iod représente ici le cation diphényliodonium) dans les solvants organiques, nous proposons également des nouveaux composés basés sur un **POM** à base de decatungstate comme contre-

anion ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{-Iod}$). Cette stratégie a aussi été utilisée avec d'autres dérivés impliquant un groupement cationique thianthrénum (TH) ($\text{SiMo}_{12}\text{-TH}$ et $\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{-TH}$). Contrairement à des systèmes photoamorceurs à base de **POM** précédemment rapportés [30], ces nouveaux composés étudiés dans ce chapitre (**Schéma 1**) peuvent fonctionner comme un photoamorceur mono-composant sous irradiation avec la lumière UV.

Lors de ce travail, la génération photochimique de radicaux a été étudiée par des expériences de photolyse, de voltamétrie cyclique, et de résonance paramagnétique électronique (**RPE**). La capacité de photoamorçage pour la polymérisation radicalaire ou la polymérisation cationique a été aussi étudiée par un suivi de réaction par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (**RT-FTIR**).

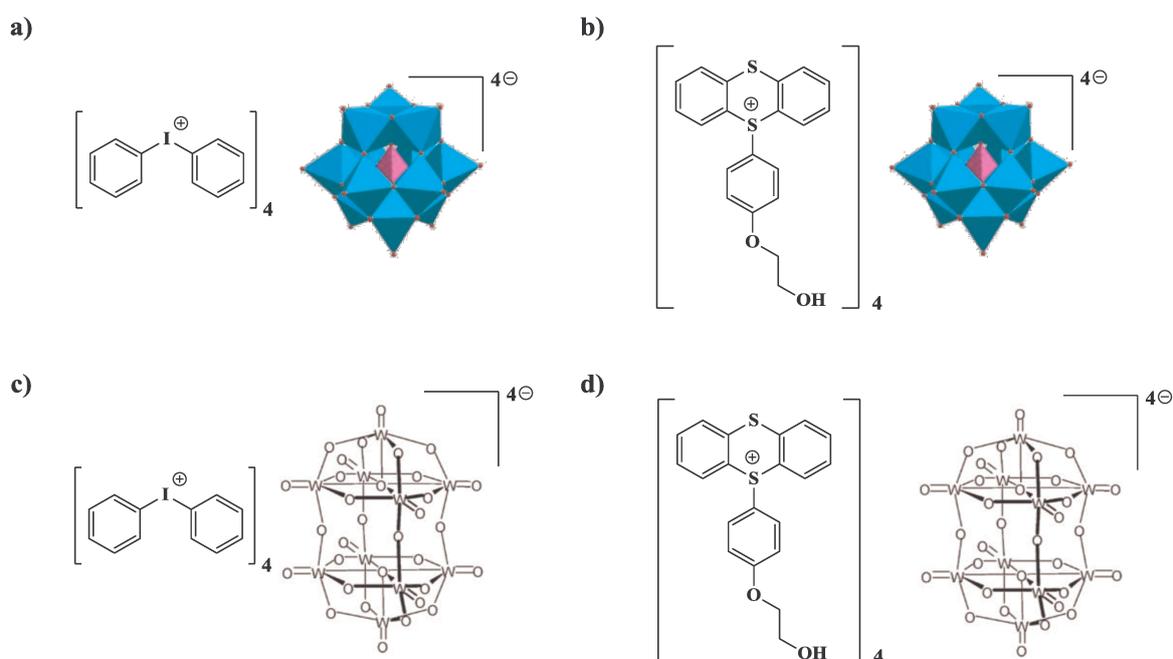


Schéma 1: Schéma des structures de polyoxométallates étudiés: (a) $[(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}](\text{Ph}_2\text{I}^+)_4$, (b) $[(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}](\text{TH})_4$, (c) $[(\text{W}_{10}\text{O}_{32})^{4-}](\text{Ph}_2\text{I}^+)_4$, et (d) $[(\text{W}_{10}\text{O}_{32})^{4-}](\text{TH})_4$.

4. LES LIMITATIONS ET LES ENJEUX :

La photocatalyse par les **POM** apparaît aujourd'hui comme une technique prometteuse par rapport à des catalyseurs conventionnels. Les procédés photocatalytiques semblent être une solution à la pollution environnementale permettant la dégradation des polluants. Un inconvénient majeur de cette classe de composés est qu'ils absorbent dans le domaine spectral

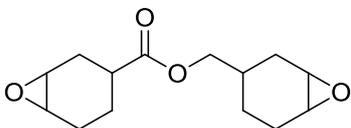
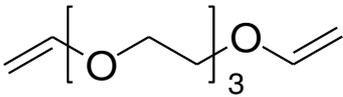
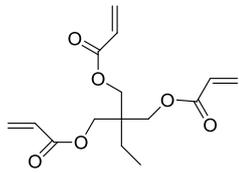
de l'UV. Cependant, pour que les procédés photocatalytiques puissent être efficaces et intéressants, il est nécessaire qu'ils soient efficaces à faible coût. Pour pallier ce problème, la solution peut consister à associer au **POM** un photosensibilisateur (PS) qui absorberait dans le domaine du visible, selon un processus de photosensibilisation. Le développement de système **POM/PS** apparait comme un challenge important pour améliorer les procédés photocatalytiques. Ce type de processus a été déjà étudié [32-34].

Notre travail consiste à tester des composés absorbant dans le visible comme photosensibilisateurs des **POM**, afin de trouver un système **POM/PS** efficace pour amorcer la réaction de polymérisation. Le polymère ainsi obtenu a été utilisé pour une application photocatalytique (la dépollution) d'un colorant azoïque.

5. LES COMPOSÉS CHIMIQUES ÉTUDIÉS :

Les nouveaux sels d'onium étudiés sont représentés dans le **Schéma 1**. Ils ont été synthétisés à l'Institut Lavoisier de Versailles en collaboration avec le Dr. Corine Simonnet-Jégat. Les monomères (**EPOX**, **DVE-3** et **TMPTA**; **Tableau 1**) ont été fournis par Allnex.

Tableau 1 : Les monomères utilisés pour les réactions de polymérisation radicalaire et cationique.

Monomères cationiques		Monomère acrylique
(3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate EPOX 	Triéthylène-glycol-divinyl- éther DVE-3 	Triméthylolpropane triacrylate TMPTA 

6. PROPRIÉTÉS PHOTOCIMIQUES DES NOUVEAUX SELS D'ONIUM :

6.1. Spectres d'absorption UV-visible :

Le **Tableau 2** regroupe le maximum d'absorption ainsi que les coefficients d'extinction molaire (ϵ) des nouveaux sels d'onium étudiés. Ces derniers sont comparés avec

Partie IV

Chapitre I : Nouveaux sels d'onium à base de polyoxométallates comme nouveaux photoamorceurs mono-composant pour la polymérisation radicalaire et cationique

les sels d'oniums commerciaux correspondants avec l'anion PF_6^- . Les longueurs d'onde d'absorption maximales (λ_{abs}) des différents composés étudiés sont tout à fait similaires, avec des bandes d'absorptions dans la région UV (200-300 nm).

Il est important de noter que le **SiMo₁₂-Iod** n'est pas soluble dans l'acétonitrile, donc le coefficient d'extinction molaire n'a pas pu être déterminé. Les valeurs de ϵ mesurés pour le **POM** commercial $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ dans l'acétonitrile sont de $18\,900\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ et $1\,870\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ à 309 et 400 nm, respectivement [31]. Cela suggère une absorption convenable du fragment **SiMo₁₂** dans **SiMo₁₂-Iod**. De manière intéressante, **SiMo₁₂-TH** est bien soluble dans différents solvants organiques (par exemple; acétonitrile, éthanol, tétrahydrofurane et propan-2-ol). De plus, **W₁₀O₃₂-Iod** et **W₁₀O₃₂-TH** présentent aussi une bonne solubilité dans l'acétonitrile.

Tableau 2 : Les coefficients d'extinctions molaires (ϵ) de différents POM/sels d'onium et λ_{abs} dans l'acétonitrile.

	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
SiMo12-Iod	225 nm	n.d
SiMo12-TH	253 nm	83440
W ₁₀ O ₃₂ -Iod	227 nm	68461
W ₁₀ O ₃₂ -TH	255 nm	85920
Iod	229 nm	15052
TH	255 nm	17656

n.d : le coefficient d'extinction molaire n'a pas été déterminé.

De manière remarquable, POM-Iod et POM-TH sont caractérisés par des coefficients d'extinction plus élevés que ceux de leurs sels correspondants tels qu'Iod et TH. Les ϵ sont de l'ordre de $83\,440/85\,920\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vs $17\,656\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour POM-TH et TH respectivement (ou $68\,461\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vs $15\,052\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, pour POM-Iod et Iod respectivement). Cela met bien en évidence la forte absorption de ces nouveaux sels d'onium par rapport à leurs homologues commerciaux. Par conséquent, nous pouvons conclure qu'il y a une bonne adéquation entre le spectre d'émission de la lampe Hg-Xe et le spectre d'absorption des composés étudiés.

6.2. Photolyse des nouveaux sels d'onium :

Pour avoir une idée plus approfondie des propriétés photochimiques des nouveaux sels d'onium proposés (Schéma 1), des expériences de photolyse ont été réalisées dans l'acétonitrile sous irradiation UV (lampe Xe-Hg).

La Figure 1A montre qu'après irradiation avec la lampe Xe-Hg du **SiMo₁₂-Iod**, la bande d'absorption à 225 nm diminue fortement. Ce comportement est probablement dû à la décomposition du fragment iodonium [8] selon un processus de transfert d'électron intramoléculaire (voir après). De plus, de nouvelles espèces sont formées lors de l'irradiation comme cela est montré par l'augmentation de la bande d'absorption à 320 nm. Dans les mêmes conditions, une forte photolyse a été observée pour **SiMo₁₂-TH** (Figure 1B), lors d'une irradiation avec la lampe Xe-Hg, la bande d'absorption à 250 nm augmente fortement, et en même temps la bande d'absorption à 320 nm diminue de manière significative. Ces considérations sont en accord avec la coupure homolytique du fragment Iod ou TH conduisant à la formation des photoproduits tels que les radicaux cations. La formation de ces derniers sera décrite en détails dans les mécanismes réactionnels envisagés dans la suite de ce chapitre.

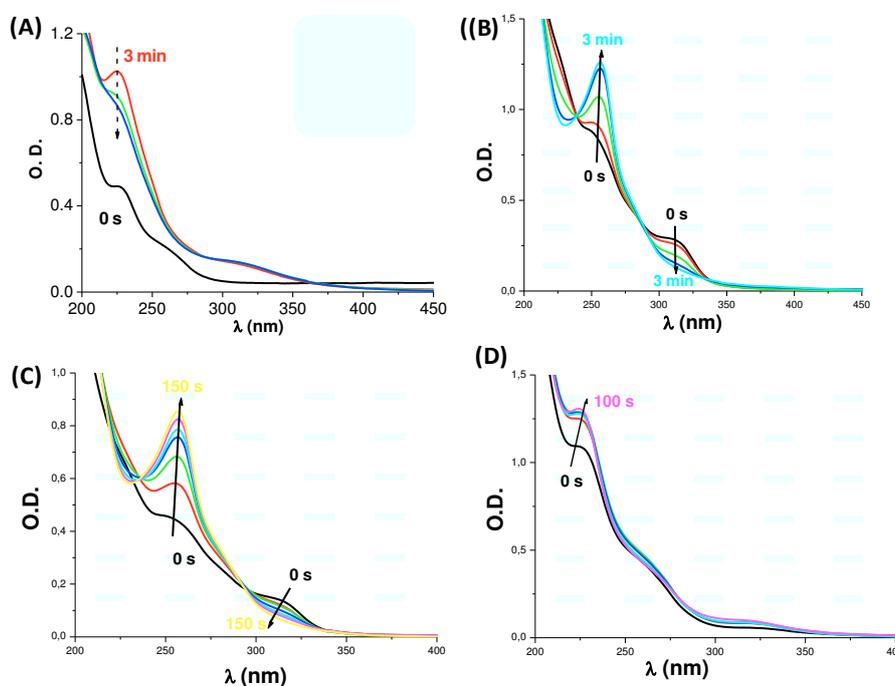


Figure 1 : Photolyse de (A) **SiMo₁₂-Iod**, (B) **SiMo₁₂-TH**, (C) **W₁₀O₃₂-TH** et (D) **W₁₀O₃₂-Iod** dans acétonitrile; sous air; pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg.

Comme pour **SiMo₁₂-Iod** et **SiMo₁₂-TH**, la photolyse de **W₁₀O₃₂-Iod** et **W₁₀O₃₂-Iod** montrent une diminution de la bande d'absorption à 310 nm accompagnée avec une augmentation de la bande d'absorption entre 200 et 250 nm (**Figure 1C** et **Figure 1D**, respectivement). En comparaison avec la photodécomposition rapide du **SiMo₁₂-Iod**, **SiMo₁₂-TH** et **W₁₀O₃₂-TH**, la photolyse lente de **W₁₀O₃₂-Iod** suggère une faible réactivité photochimique qui va se retrouver dans les réactions de photopolymérisation.

De manière intéressante, les polyoxomolybdates sont plus photoréactifs que les polyoxotungstates, comme cela a déjà été montré dans des travaux récents [30].

7. EFFICACITÉ EN PHOTOPOLYMÉRISATION DES POM/SELS D'ONIUM :

7.1. La photopolymérisation radicalaire de la résine acrylique (TMPTA) :

Les photoamorceurs étudiés ont été dissous dans un milieu polymérisable (TMPTA). Le sel de thianthrénium (TH) et le sel de diphényliodonium (Iod) commerciaux (anion PF₆⁻) ont été utilisés comme photoamorceurs de référence pour les réactions de polymérisation, afin d'évaluer la réactivité des nouveaux sels d'onium proposés.

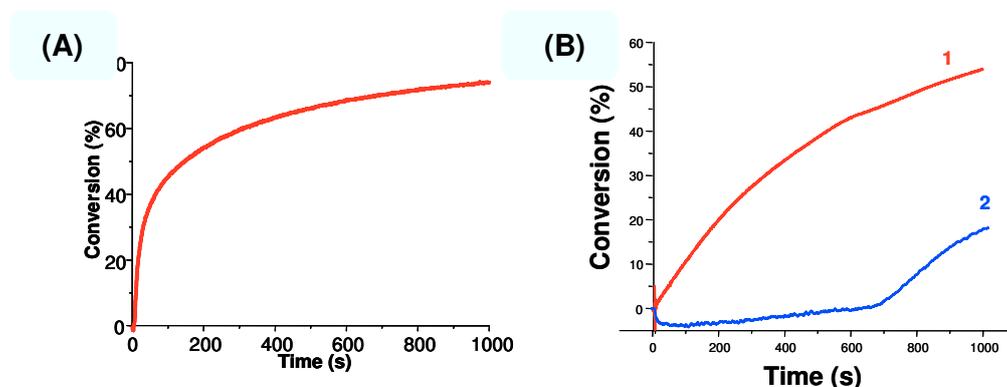


Figure 2 : Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation en laminé du TMPTA pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg, en présence de: (A) **SiMo₁₂-Iod** (2%, w/w) et (B) (1) **SiMo₁₂-TH** (1%, w/w); (2) TH (0.3%, w/w).

Lors d'une irradiation avec la lampe Xe-Hg ($I = 100 \text{ mW/cm}^2$) en laminé, le composé **SiMo₁₂-Iod** peut amorcer efficacement la réaction de polymérisation. Une conversion finale (**Cf**) élevée (74 %) a été atteinte et une vitesse de polymérisation (**Rp**) intéressante a été observée (**Figure 2A**). Également, une bonne capacité d'amorçage de **SiMo₁₂-TH** (**Figure**

2B) a été encore observée (**Cf** de 53% au bout de 1000s d'irradiation) par rapport au sel de TH (**Cf** de 17%, et **Rp** faible ainsi que la présence d'un temps d'inhibition). Dans la **Figure 2B**, la concentration molaire du sel commercial TH est deux fois plus élevée que celle de **SiMo₁₂-TH** malgré une efficacité beaucoup plus faible. Cela montre la forte capacité de **SiMo₁₂-TH** pour amorcer la polymérisation radicalaire. Ce comportement pourrait être lié aux meilleures propriétés d'absorption de **SiMo₁₂-TH** ainsi qu'à une sensibilisation intramoléculaire efficace pour la décomposition du TH dans **SiMo₁₂-TH**. À noter que des surfaces sèches au toucher ont été obtenues.

7.2. La photopolymérisation cationique de la résine époxy (EPOX) :

La **Figure 3A** montre que **SiMo₁₂-Iod** est très efficace pour la photopolymérisation d'une résine époxy sous air. On peut le considérer comme un excellent système amorceur en comparaison avec le sel d'iodonium de référence (le diphenyliodonium hexafluorophosphate), où une conversion finale **Cf** élevée est observée (43 % vs. 35%).

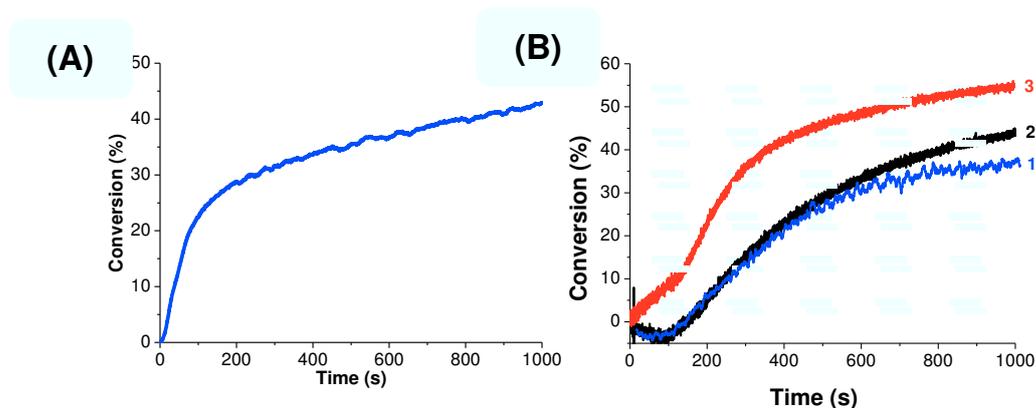


Figure 3 : Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation de l'EPOX; sous air; pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg, en présence de: (A) **SiMo₁₂-Iod** (2%, w/w), et (B) (1) TH (0.3%, w/w); (2) **SiMo₁₂-TH** (1%, w/w); (3) **SiMo₁₂-TH** (1%, w/w) + eau (1%, w/w).

De la même manière, **SiMo₁₂-TH** est plus efficace que le sel commercial TH. Une conversion finale plus élevée a été observée (43.7% vs. 38%, **Figure 3B**) au bout de 1000s d'irradiation avec la lampe Xe-Hg. Là encore, la concentration molaire du sel commercial TH est deux fois plus élevée que celle de **SiMo₁₂-TH**, malgré une réactivité légèrement meilleure de ce dernier. Cela montre encore la forte réactivité du **SiMo₁₂-TH**. Par contre, **W₁₀O₃₂-TH**

est moins efficace, la conversion finale est limitée à 24% au bout de 1000s d'irradiation (**Figure 4**).

À noter qu'avec **W₁₀O₃₂-Iod**, il n'y a pas de polymérisation observée. Ceci est en accord avec le faible photolyse de ce composé observée avant.

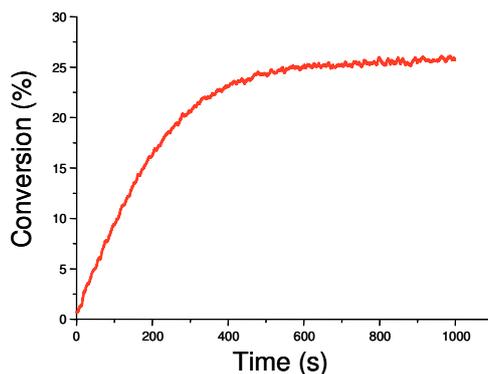


Figure 4 : Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation de l'EPOX; sous air; pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg en présence de **W₁₀O₃₂-TH** (1 %, w/w).

Ces résultats confirment que les nouveaux systèmes proposés à base de polyoxomolybdate sont caractérisés par de meilleures capacités d'amorçage que celles associées avec les polyoxotungstates. Ceci avait été montré dans d'autres systèmes à base de **POM** [29]. Par conséquent, le fragment **SiMo₁₂** améliore la réactivité habituelle du sel iodonium ou TH. Il est bien connu que la nucléophilie du contre-ion est un point important pour la capacité d'amorçage des sels d'onium dans les réactions de polymérisation cationique [7,9]. De manière remarquable, notre travail montre que l'anion polyoxomolybdate améliore fortement la réaction de polymérisation cationique. La capacité du photoamorçage cationique de la résine époxy varie suivant cette série : **SiMo₁₂-TH** > **SiMo₁₂-Iod** >> **W₁₀O₃₂-TH** >>> **W₁₀O₃₂-Iod**. Parmi ces différents systèmes proposés, le **SiMo₁₂-TH** semble être le plus favorable.

Il est important de noter que l'eau joue un rôle significatif sur le profil de polymérisation cationique de l'EPOX. L'efficacité du **SiMo₁₂-TH** a été améliorée par l'ajout d'une petite quantité de l'eau (1%, w/w) dans la formulation conduisant à une augmentation de la conversion finale (50% vs. 43%, courbe 3 vs. courbe 2, **Figure 3B**). L'effet favorable de

l'ajout d'une petite quantité d'eau a été déjà observé dans d'autres réactions de polymérisation cationique [6,7].

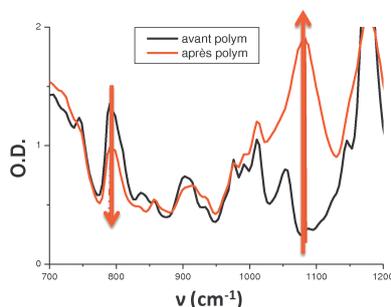


Figure 5 : Spectres IR enregistrés au cours de la photopolymérisation sous air de l'**EPOX** en présence de **SiMo₁₂-TH** pour t=400s irradiation avec la lampe Xe-Hg.

Pour tous les composés étudiés, la polymérisation cationique de la résine époxy a été mise en évidence par la formation du réseau polyéther. Ce réseau est facilement caractérisé par l'augmentation de la bande d'absorption typique à 1080 cm⁻¹ après une irradiation avec la lampe Xe-Hg (par exemple, pour **SiMo₁₂-TH**, **Figure 5**). En même temps, la consommation du monomère **EPOX** est caractérisée par la diminution de la bande d'absorption typique à 790 cm⁻¹.

7.3. La photopolymérisation cationique de la résine éther vinylique (**DVE-3**) :

La photopolymérisation cationique du monomère triéthylène-glycol-divinyl-éther (**DVE-3**) en laminé a été également testée sous irradiation avec la lampe Xe-Hg.

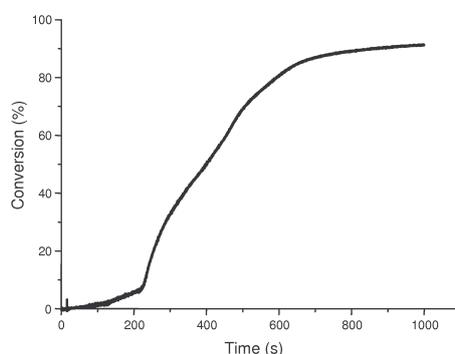


Figure 6 : Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation du **DVE-3**; en laminé; pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg, en présence de **SiMo₁₂-TH** (1 %, w/w).

La **Figure 6** montre une polymérisation très efficace lors de l'utilisation de **SiMo₁₂-TH**. Une conversion finale **Cf** élevée a été atteinte (90%, au bout de 1000s d'irradiation). Par contre, un temps d'inhibition de 200s a été observé, cela peut être expliqué par l'effet d'inhibition par l'oxygène du fait de la faible viscosité du monomère **DVE-3**. Des conversions finales assez faibles (<50%) ont été observées avec les autres systèmes **POM/sels d'onium**, en raison de leurs faible solubilité dans le **DVE-3**. Cela met encore en évidence la forte réactivité du composé **SiMo₁₂-TH** pour des réactions de polymérisation.

7.4. La photopolymérisation hybride radicalaire/cationique du mélange **TMPTA/EPOX** :

En raison de la forte réactivité du composé **SiMo₁₂-Iod** dans les réactions de polymérisation radicalaire et dans les réactions de polymérisation cationique, un réseau interpénétré du polymère (**RIP**) peut être formé grâce à une polymérisation simultanée du mélange **TMPTA/EPOX** (50%/50% w/w). Ces expériences ont été réalisées sous air et en laminé. La **Figure 7** montre des excellents profils de polymérisation pour **SiMo₁₂-Iod**, au bout de 1000s d'irradiation avec la lampe Xe-Hg. Des conversions finales élevées en fonctions réactives ont été atteintes; **Cf** = 67% pour **EPOX** et 78% pour **TMPTA**: sous air (**Figure 7A**), par rapport à : **Cf** = 46% pour **EPOX** et 84% pour **TMPTA** en laminé (**Figure 7B**). Des surfaces sèches au toucher ont été obtenues.

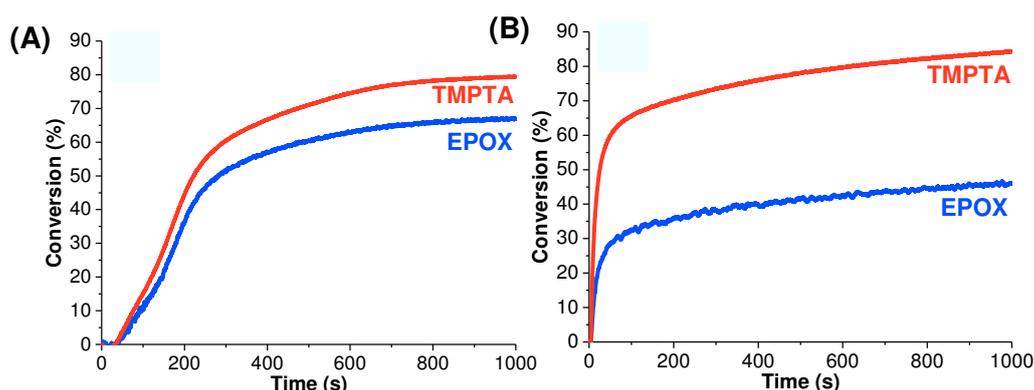


Figure 7 : Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation du mélange **TMPTA/EPOX** (50%/50% w/w) en présence de **SiMo₁₂-Iod** (2 %, w/w); (A) sous air et (B) en laminé; pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg.

De manière similaire aux travaux précédents sur la formation des **RIP** [31,35,36], la conversion du monomère **TMPTA** est plus élevée en laminé que sous air, et la situation est opposée si on prend en considération la conversion du monomère **EPOX**. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la polymérisation radicalaire (réaction 1 et 2, voir après dans le mécanisme réactionnel) est plus rapide que la polymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (réaction 3). Par conséquent, la plupart des radicaux libres formés ont été consommés pour amorcer la polymérisation radicalaire du **TMPTA** lorsque l'effet d'inhibition par l'oxygène a été éliminée en configuration dite laminée.

De plus, la condition de vitrification durant le processus de photopolymérisation en laminé est en plein accord avec l'obtention de la conversion limitée pour la photopolymérisation d'**EPOX**.

Afin de mettre en évidence la réticulation des RIP, une étude de propriétés mécaniques a été effectuée: le réseau interpénétré de polymère à base de **SiMo₁₂-Iod** formé en laminé a été caractérisé en fonction de son taux de gonflement déterminé à température ambiante. Le solvant organique utilisé est l'acétonitrile.

Le taux de gonflement est calculé de la manière suivante:

$$\text{Taux de gonflement} = \left(\frac{m_g - m_i}{m_i} \right) * 100$$

Avec, m_g est la masse de la pastille de polymère gonflée, et m_i est la masse initiale de la pastille de polymère séchée.

Dans notre travail, le taux de gonflement observé est faible (~5%). Cela peut être attribué à une forte réticulation du réseau de polymère formé, ainsi qu'une faible séparation de phase. L'étude du **RIP** obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential scanning calorimetry **DSC**) montre qu'il n'y a pas une température de transition vitreuse "Tg" observée. Cela montre bien que le **RIP** formé est homogène et probablement dur.

8. MÉCANISMES RÉACTIONNELS :

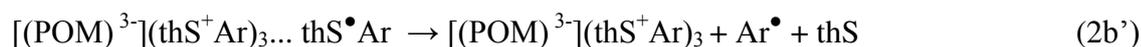
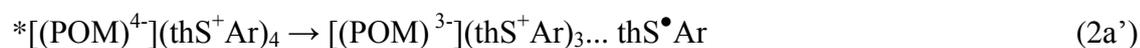
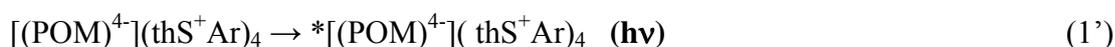
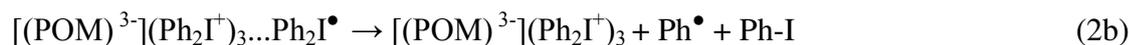
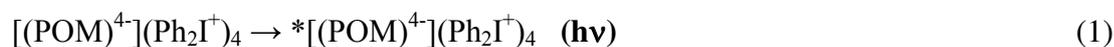
Les résultats précédents démontrent la polyvalence de l'utilisation de composés à base de polyoxomolybdate afin d'obtenir des excellents systèmes amorceurs. Ainsi, le comportement observé pour **SiMo₁₂-Iod** et **SiMo₁₂-TH** peut être décrit qualitativement.

Après irradiation lumineuse avec la lampe Xe-Hg, un transfert d'électron intramoléculaire peut avoir lieu à l'état excité, en présence du **SiMo₁₂-Iod** (réactions 1 et 2a) ou en présence du **SiMo₁₂-TH** (réactions 1 et 2a'). Cette réaction de transfert d'électron va sensibiliser la décomposition (réactions 2a et 2b) du sel d'Iod. La photolyse directe du fragment Iod (réaction 2c) ou TH (réaction 2c') peut aussi avoir lieu. Les réactions 2a et 2b sont favorables de part la valeur négative de la variation d'enthalpie libre (ΔG_{et}) calculée d'après l'équation classique de **Rehm-Weller** (Equation 1) [37].

$$\Delta G_{et} = E_{ox} - E_{red} - E_s + C \quad (\text{Equation 1})$$

Avec, ΔG_{et} , E_{ox} , E_{red} , E_s et C représentent respectivement la variation d'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron, le potentiel d'oxydation du donneur, le potentiel de réduction de l'accepteur, l'énergie de l'état excité singulet et la constante coulombienne de la paire d'ions formés (généralement C est négligeable dans les solvants polaires).

Par exemple, pour **SiMo₁₂-Iod**: $E_{red} = -0.28$ V et $E_{ox} = 0.78$ V mesurés par la voltamétrie cyclique, $E_s = 4.07$ eV estimé par le spectre de fluorescence et UV du **SiMo₁₂-Iod**. On obtient donc un ΔG_{et} favorable de -3.01 eV.



Le même comportement est observé pour **SiMo₁₂-TH**, les réactions primaires attendues sont représentées dans les réactions 1-2c', avec thS^+Ar représentant le sel TH. Les radicaux formés dans les réactions (2a et 2b ou 2a' et 2b') sont en plein accord avec la forte photolyse observée pour ce dérivé.

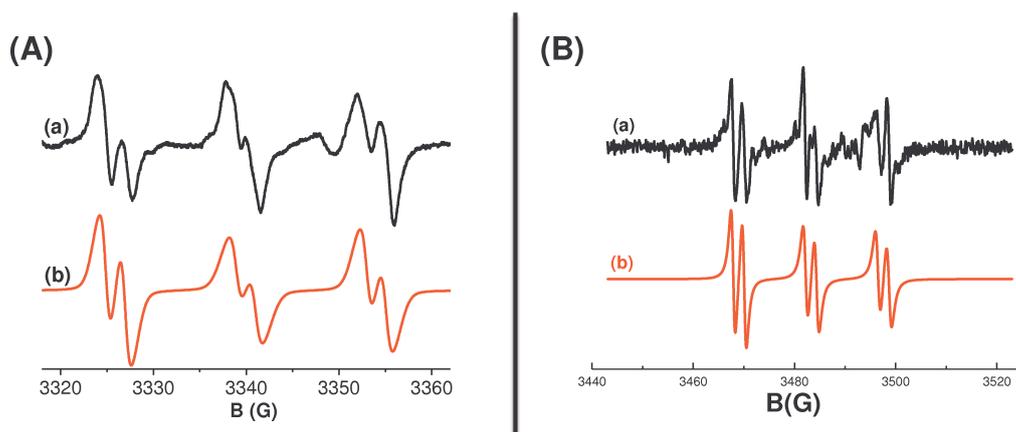


Figure 8 : Spectres RPE Spin Trapping (a) expérimental et (b) simulé obtenus pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg dans le tert-butylbenzène en présence de (A) **SiMo₁₂-Iod** et (B) **SiMo₁₂-TH**.

De plus, la formation des radicaux phényles Ph^\bullet (réaction 2a') et des radicaux aryles Ar^\bullet (réaction 2b') sont confirmés par les expériences de **RPE-ST (Figure 8)** : les constantes de couplages hyperfins hfc de ces adduits PBN ($a_N = 14.1$ G et $a_H = 2.1$ G pour PBN/ Ph^\bullet (**Figure 8A**), $a_N = 14.2$ G et $a_H = 2.2$ G pour PBN/ Ar^\bullet (**Figure 8B**)) sont en plein accord avec les valeurs déjà reportées dans la littérature pour les radicaux phényles [38] ainsi que les radicaux aryles [39]. Ces radicaux formés peuvent aussi être formés par photolyse directe du **SiMo₁₂-Iod** (réaction 2c) ou du **SiMo₁₂-TH** (réaction 2c') [8].

Les radicaux phényles ou aryles sont les structures amorçantes de la polymérisation radicalaire. Pour la polymérisation cationique, deux espèces amorçantes sont probablement impliquées: (i) $\text{Ph-I}^{\bullet+}$ (réaction 2c) et (ii) le monomère cationique M^+ formé dans les réactions 3a et 3b: par un processus d'arrachement d'hydrogène entre le monomère cationique MH et le radical phényle (ou aryle) (réaction 3a) suivi d'une oxydation du radical M^\bullet (réaction 3b) pour former les cations M^+ amorceurs.



9. PHOTOSENSIBILISATION DES POM :

Les nouveaux systèmes photoamorceurs proposés (**Schéma 1**) ont montré une forte réactivité dans les réactions de photopolymérisation lors d'une irradiation dans le domaine UV. Dans le but d'améliorer la performance de la polymérisation, une méthode de photosensibilisation a été utilisée. Elle consiste à ajouter un photosensibilisateur actif qui est capable d'absorber dans le domaine du visible comme des colorants organiques conduisant à un processus de transfert d'énergie.

L'idée consiste à tester différents colorants dans le système photoamorceur. Les colorants étudiés (l'acridine orange (AO – fourni par Sigma-Aldrich), un dérivé de cétone de Michler (synthétisé au laboratoire de chimie radicalaire de Marseille en collaboration avec le Dr. Frédéric Dumur, voir **Partie II – Chapitre II**) et le dichlorotris (1,10-phénantroline) ruthénium (II) hydrate 98% (fourni par Sigma-Aldrich) (**Schéma 2**) peuvent être utilisés comme photosensibilisateurs dans les systèmes **POM/TMPTA** lors d'une irradiation avec la LED à 405 nm.

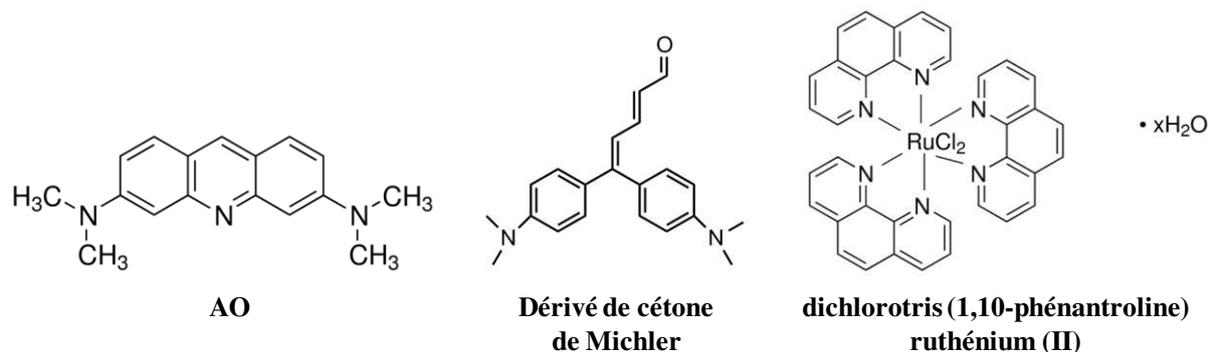


Schéma 2 : Structure chimique des photosensibilisateurs utilisés.

La **Figure 9A** montre que l'utilisation de l'AO pour le système **SiMo12-Iod/TMPTA** présente un effet significatif. Une conversion finale élevée (**Cf**~ 40%) est atteinte et une vitesse de polymérisation (**Rp**) intéressante est observée. Par contre, l'effet de l'utilisation d'un dérivé de cétone de Michler et du dichlorotris (1,10-phénantroline) ruthénium (II) n'est pas significative (**Cf** de 30-40% et **Rp** faible). Il est constaté que l'AO est un meilleur photosensibilisateur par rapport aux autres colorants testés.

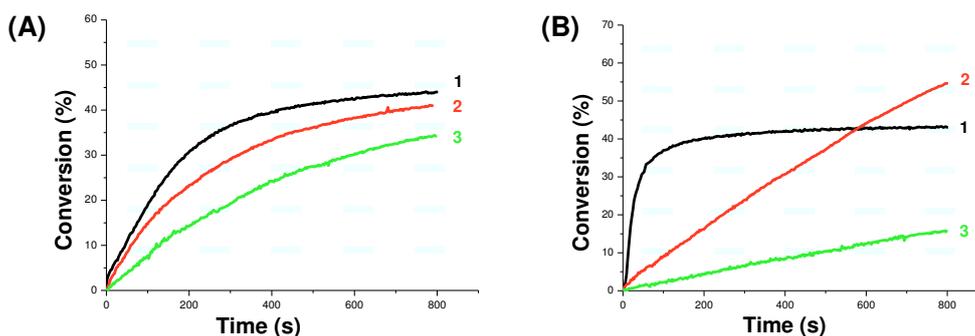


Figure 9 : Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation du **TMPTA**; en laminaire; pour une irradiation avec la LED à 405 nm ($I \sim 110 \text{ mw/cm}^2$), pour (A) **SiMo₁₂-Iod** (1%, w/w), (B) **SiMo₁₂-TH** (1%, w/w) en présence de (1) AO (0.5%, w/w); (2) cétone de Michler (0.5%, w/w); et (3) dichlorotris (1,10-phénantroline) ruthénium (II) (0.2%, w/w).

Pour le **SiMo₁₂-TH** (**Figure 9B**), l'irradiation du système **SiMo₁₂-TH/AO** avec la LED à 405 nm, conduit à un excellent profil de polymérisation. Une vitesse de polymérisation très rapide a été observée. Pour les autres colorants, les **R_p** sont très faibles.

Il est constaté que le dérivé de cétone de Michler et le dichlorotris (1,10-phénantroline) ruthénium (II) ne sont pas assez efficaces pour photosensibiliser les **POM** pour une irradiation avec la LED à 405 nm. De plus, ces résultats démontrent sans ambiguïté la performance unique d'AO comme photosensibilisateur pour **SiMo₁₂-Iod**, ainsi que pour **SiMo₁₂-TH**. L'excellente activité d'AO comme sensibilisateur dans d'autres systèmes avait déjà été observée [40,41].

10. APPLICATION PHOTOCATALYTIQUE: DÉGRADATION DE COLORANTS AZOÏQUES :

L'étude des **POM** a été suivie par des tests photocatalytiques. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du système **POM/AO** comme photocatalyseur pour la photodégradation de polluants organiques. Le choix s'est porté sur deux colorants azoïques (**Schéma 3**). Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application [42] puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale des colorants. Ils sont des pigments organiques synthétiques de haut risque environnemental en raison de leur toxicité et le risque cancérigène potentiel de leurs produits de dégradation, combinés avec leur large utilisation dans les textiles, les papiers, les additifs, et les

cosmétiques [43]. Les travaux de Papaconstantinou et al. ont montré l'utilisation possible des POM pour la photodégradation des colorants azoïques [46,47] en solution. Cependant, rien n'a été fait en milieu polymère. Cela montre bien, le challenge de notre travail.

L'adsorption de colorants sur la surface du photocatalyseur est l'étape initiale pour l'action photocatalytique. Elle est le siège, d'une part d'une interaction de la molécule à dégrader et d'autre part de la surface du photocatalyseur où les radicaux sont générés. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbée qui peuvent accélérer la vitesse de la dégradation photocatalytique. Cependant, les POM n'étant pas solubles dans l'eau, les tests photocatalytiques ont été menés dans un solvant organique qui est l'acétonitrile.

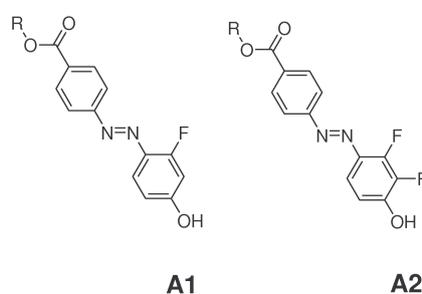


Schéma 3 : Structure chimique des colorants azoïques utilisés.

Avant de procéder à l'étude photocatalytique du colorant azoïque, des polymères à base de $\text{SiMo}_{12}\text{-TH/AO}$ ont été préparés par irradiation avec la lampe Xe-Hg ($I \sim 100 \text{ mw/cm}^2$) par polymérisation du TMPTA (Schéma 4). Dans ce cas, le POM sera encapsulé dans la matrice polymère. C'est un grand challenge, par comparaison aux autres procédés photocatalytiques qui ont été développés en solution. À noter que les polymères synthétisés sont caractérisés par une couleur bleue, ce qui montre bien que le POM passe à son état réduit lors d'une irradiation [44].

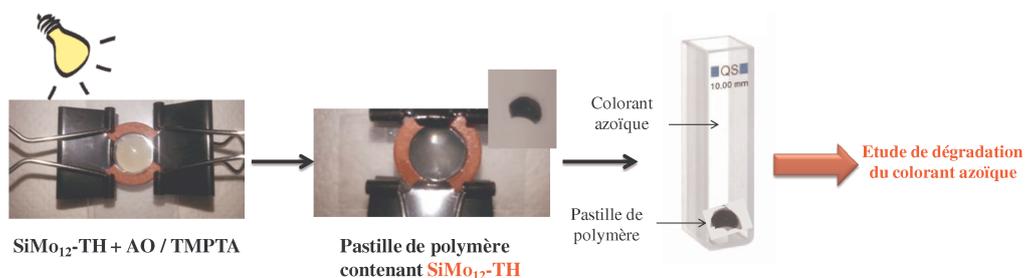


Schéma 4 : Procédure de préparation de pastille du polymère contenant $\text{SiMo}_{12}\text{-TH} + \text{AO}$ pour un test photocatalytique.

L'irradiation d'une solution contenant le colorant azoïque A1 et la pastille de **SiMo₁₂-TH** pendant 60 min conduit à une diminution progressive de la bande d'absorption caractéristique du A1 à 350 nm, comme le montre la **Figure 10A**. Une décoloration rapide de la solution est observée (**Figure 10B**). Cela met bien en évidence la capacité du **SiMo₁₂-TH** inséré dans un polymère à dégrader le colorant sous irradiation. Ceci peut être probablement dû à un processus de transfert d'électron entre le **POM** et le colorant conduisant à la formation des radicaux phényles très réactifs qui réagissent avec le colorant A1. À préciser, que la dégradation du colorant A1 en présence de la pastille de polymère à base de **SiMo₁₂-Iod** n'était pas efficace.

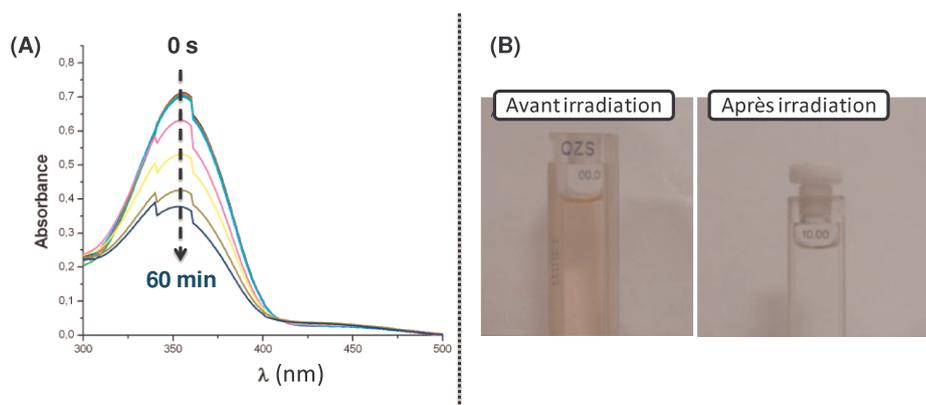


Figure 10 : (A) Évolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution du colorant azoïque A1 en présence de **SiMo₁₂-TH/AO**; pour une irradiation avec la lampe UV (lampe Omnicure, $I \sim 100 \text{ mW/cm}^2$) et (B) couleur de la solution avant et après irradiation.

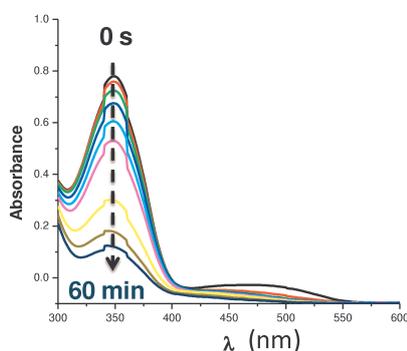


Figure 11 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution du colorant azoïque A2 en présence du polymère contenant **SiMo₁₂-TH/AO** (1%/0.5% w/w), sous irradiation avec la lampe UV (lampe Omnicure).

Afin d'améliorer la performance dans l'application photocatalytique, un autre colorant azoïque A2 (**Schéma 3**) a été testée dans les mêmes conditions. Ce dernier possède les mêmes propriétés d'absorption que le colorant A1. Une dégradation rapide est observée pendant 60 min d'irradiation (**Figure 11**). Le mécanisme du processus photocatalytique proposé est décrit dans le **Schéma 5**.

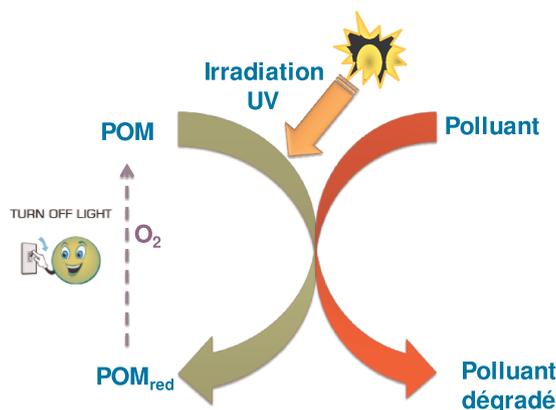


Schéma 5 : Mécanisme du processus photocatalytique.

SiMo₁₂-TH s'est montré efficace pour la dégradation de deux colorants azoïques différents. Cependant, l'évolution de la cinétique de dégradation en fonction du temps d'irradiation pour les deux colorants a été comparée. Il apparait clairement que la dégradation de colorant A2 suit une cinétique rapide avec une photolyse élevée (conversion de 70% du colorant A2 par rapport à 50% du colorant A1, **Figure 12**). Cela met bien en évidence l'activité photocatalytique du **SiMo₁₂-TH** en produisant des espèces radicalaires pour décomposer les colorants absorbés sur le polymère.

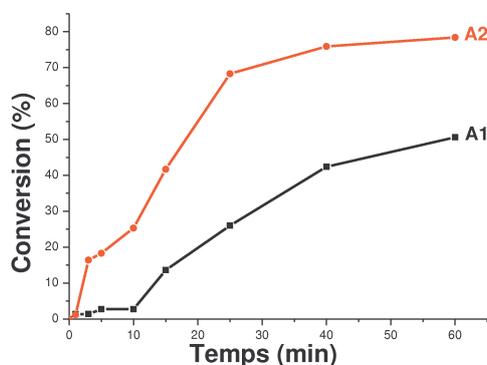


Figure 12 : Évolution de la conversion en fonction du temps d'irradiation en présence de (1) A1 et (2) A2.

Il est à noter qu'après l'arrêt de l'irradiation, et en présence d'oxygène une ré-oxydation du POM réduit a été observée, comme cela a déjà été montré dans des autres systèmes mais en solution [45].

11. CONCLUSION :

Dans cette partie, de nouveaux sels d'iodonium et de thianthrénum avec un polyoxométallate comme nouvel contre-anion ont été proposés. Ces nouveaux sels peuvent être utilisés comme photoamorceur efficace pour la polymérisation radicalaire d'un acrylate **TMPTA**, et la polymérisation cationique d'un époxyde **EPOX** (ainsi que pour le monomère divinyléther **DVE-3**). Un réseau interpénétré de polymère (**RIP**) est également synthétisé par une polymérisation simultanée du mélange **EPOX/TMPTA** pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg. De manière remarquable, ces nouveaux sels d'onium peuvent être caractérisés par une réactivité plus élevée que leurs analogues commerciaux comme le sel de diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod) ou le thianthrénum (TH) pour les réactions de polymérisation cationique. Une application des **POM** en photocatalyse a également pu être réalisée. L'incorporation de **POM** dans des résines moins compactes élaborées par méthode thiol-ène a été aussi réalisée mais n'a pas été développée plus avant (faute de temps). Elle pourra être développée dans le futur.

RÉFÉRENCES

- 1) S.P. Pappas, in Photopolymerization and photoimaging Science and Technology, ed. N. S. Allen. Elsevier, London, **1989**, 55.
- 2) J.V. Crivello, Adv. Polym. Sci. **1984**, 62, 1.
- 3) F. Kasapoglu, Y. Yagci, Macromol. Rapid Commun. **2002**, 23, 567.
- 4) J.V. Crivello, J. H.W. Lam, Macromolecules, **1977**, 10, 1307.
- 5) J. V. Crivello, J. H.W. Lam, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1979**, 17, 977.
- 6) J.V. Crivello, Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**.
- 7) J.P. Fouassier, J. Lalevée, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- 8) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**.
- 9) a) H. Gu, K. Ren, O. Grinevich, J.H. Malpert, D.C. Neckers, J. Org. Chem. **2001**, 66, 4461; b) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, C.N. Volante, J. Radiat. Curing. **1977**, 4,2.
- 10) J. V. Crivello, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1999**, 37,4241.
- 11) C.L. Hill, Chem. Rev. **1998**, 98, 1.
- 12) Y.P. Jeannin, Chem. Rev. **1998**, 98, 51.
- 13) N.H. Nsouli, B.S. Bassil, M.H. Dickman, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, Inorg. Chem. **2006**, 45, 3858.
- 14) M. T. Pope, Comp. Coord. Chem. II. **2003**, 4, 635.
- 15) J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Muller, M. T. Pope, Polyoxometalate Molecular Science, Eds.; Kluwer: Dordrecht, the Netherlands, **2003**.
- 16) A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol., C. **2000**, 1, 1.
- 17) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, H. Katano, Electroanalysis, **1993**, 5, 215.
- 18) G.R. Warnick, C. Mayfield, J. Benderson, J.S. Chen, J.J. Albers, Am. J. Clin. Pathol. **1982**, 78, 718.
- 19) J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd, R.F. Schinazi, Chem. Rev. **1998**, 98, 327.
- 20) D. E. Katsoulis, Chem. Rev. **1998**, 98, 359.
- 21) T. Yamase, Chem. Rev. **1998**, 98, 307.
- 22) L. Valade, D. de Caro, M. Basso-Bert, I. Malfant, C. Faulmann, B. Garreau de Bonneval, J. P. Legros, Coord. Chem. Rev. **2005**, 249, 1986.

Chapitre I : Nouveaux sels d'onium à base de polyoxométallates comme nouveaux photoamorceurs mono-composant pour la polymérisation radicalaire et cationique

- 23) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N.S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2315.
- 24) S. Uchida, N. Mizuno, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2537.
- 25) J. D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, A. Proust, K. Nakatani, P. Yu, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6222.
- 26) D. Chen, A. Sahasrabudhe, P. Weng, A. Dasgupta, R. Yuan, S. Roy, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10587.
- 27) E. Androulaki, A. Hiskia, D. Dimotikali, C. Minero, P. Calza, E. Pelizzetti, E. Papaconstantinou, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2024.
- 28) A. Hiskia, E. Androulaki, A. Mylonas, A. Troupis, E. Papaconstantinou, In *Polyoxometalate Chemistry*; A. Mueller, M.T. Pope, Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **2001**, 417.
- 29) J. Lalevée, N. Blanchard, J.P. Fouassier, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 838.
- 30) P. Xiao, F. Dumur, M.A. Tehfe, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1749.
- 31) P. Xiao, C. Simonnet-Jégat, F. Dumur, G. Schrodj, M.A. Tehfe, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4526.
- 32) X. Liu, Y. Li, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38 11709.
- 33) I.C.M.S. Santos, S.L.H. Rebelo, M.S.S. Balula, R.R.L. Martins, M.M.M.S. Pereira, M.M. Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 231, 35.
- 34) D. Schaming, thèse de doctorat; Assemblages hybrides porphyrines – polyoxométallates : Étude électrochimique, photochimique et photocatalytique, Université Paris-Sud 11-Faculté des Sciences d'Orsay. 24 juin **2010**,
- 35) P. Xiao, F. Dumur, M.A. Tehfe, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Polymer*, **2013**, 54, 3458.
- 36) P. Xiao, F. Dumur, T. Bui, F. Goubard, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *ACS. Macro Lett.* **2013**, 2, 736.
- 37) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259.
- 38) M.A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4454.

Chapitre I : Nouveaux sels d'onium à base de polyoxométallates comme nouveaux photoamorceurs mono-composant pour la polymérisation radicalaire et cationique

- 39) J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2010**, 43, 10191.
- 40) a) W.D. Cook, S. Chen, F. Chen, M.U. Kahveci, Y. Yagci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 5474; b) S. Chen, W.D. Cook, F. Chen, *Macromolecules*, **2009**, 42, 5965.
- 41) S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J.P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacote, J. Lalevée, *Macromolecules*, **2013**, 46, 43.
- 42) H. Atacag-Erkurt, *The handbook of environmental chemistry, Biodegradation of azo dyes.* volume editor. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- 43) P.F. Gordon, in: D.R. Waring, G. Hallas (Eds.), *The Chemistry and Applications of Dyes*, Plenum Press, New York, **1990**, Chapter 8.
- 44) T.R. Zhang, W. Feng, Y.Q. Fu, R. Lu, C.Y. Bao, X.T. Zhang, B. Zhao, C.Q. Sun, T.J. Li, Y.Y. Zhao, J.N. Yao, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1453.
- 45) M. Sadakanene, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219.
- 46) A. Troupis, T.M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Appl. Catal., B: Environmental*, **2009**, 86, 98.
- 47) A. Troupis, E. Gkika, T.M. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *J. Photochem. Photobiol., A; Chem.*, **2007**, 188, 272.

CHAPITRE II : LES PÉROVSKITES

1. INTRODUCTION :

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont été menés sur des composés inorganiques en vue d'obtenir des matériaux utilisables dans des applications industrielles. **L'intérêt principal de ces composés inorganiques est leur stabilité dans le temps.** En particulier, un grand effort a été porté sur les oxydes de types pérovskites ayant la structure **ABX₃**. Cet intérêt résulte aussi dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques des matériaux. Leurs propriétés extrêmement variées pourraient leur donner un champ d'applications très vaste.

Les matériaux de type pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. La pérovskite idéale est de formule **ABX₃** où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B est un métal de transition et X est un oxygène, un soufre ou un halogène. Cette structure est caractérisée par un réseau tridimensionnel (**Schéma 1**).

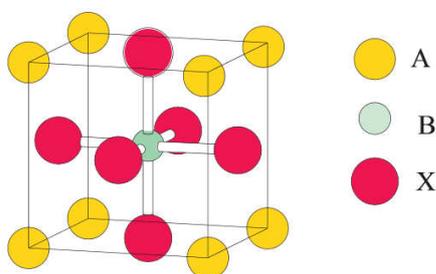


Schéma 1 : Structure d'une pérovskite^[a].

[a]: la structure a été extraite du thèse de doctorat de Cécile AUTRET, Université de Caen, Etude de pérovskite de manganèse (et structure dérivées) à propriétés de magnéto-résistance colossale, soutenue le 06 décembre 2002.

La diversité des propriétés électriques ainsi que la stabilité thermique et chimique de ces composés a suscité l'intérêt des chimistes et des physiciens du solide. Ces composés se retrouvent dans de nombreux domaines de recherche. Cet intérêt est renforcé par leur facilité de mise en œuvre et la mise au point de méthodes de synthèse et de dépôt de plus en plus performantes. Toutes ces caractéristiques font que les pérovskites sont utilisées dans de nombreuses applications [1-20]: les condensateurs, les sonars piézoélectriques, les

transducteurs à ultrasons, les filtres pour la radio et la communication, les systèmes de surveillance pyroélectriques, les transducteurs pour les diagnostics médicaux, les haut-parleurs stéréo, et les cellules photovoltaïques.

Les pérovskites de la famille des oxydes de lanthane (LaMO_3) [21], ont fait l'objet de nombreuses études en raison de comportements intéressants (métal isolant, et supraconductivité à haute température [22]).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à trois pérovskites de la famille des oxydes de lanthane (LaCrO_3 , LaSrMnO_3 , et LaTiO_3). Leurs propriétés structurales, électroniques, optiques, magnétiques et de transport ont été largement étudiées ces dernières années [23-31]. Des propriétés physiques inhabituelles, en particulier une grande variété de comportements magnétiques, ont été exposées [23, 26, 27, 31].

Les pérovskites de la famille halogénures organométalliques (MAPbX_3 , avec MA= méthylammonium) ont aussi attiré beaucoup d'attention en raison de leurs efficacités de conversion lumineuse élevée qui pourrait trouver une application prometteuse dans les cellules photovoltaïques à l'état solide [34]. Dans ce chapitre, nous nous sommes donc aussi intéressés à la pérovskite MAPbI_3 . Cette dernière a été largement étudiée pour ces propriétés à l'état isolé [35,58-60]. En particulier, les pérovskites de la famille d'halogénure de méthylammonium de plomb sont considérées comme absorbeurs de lumière particulièrement efficaces en raison de leurs nombreux avantages (band gap optimal, coefficients d'absorption élevés, etc [33, 36, 61]). Les propriétés et les applications reportées dans la littérature des différentes pérovskites étudiées dans ce chapitre sont regroupées dans le **Tableau 1**.

À notre connaissance, les pérovskites n'ont jamais été utilisées dans des systèmes photoamorceurs de polymérisation. L'originalité de ce travail consiste donc à utiliser différentes structures de pérovskites comme systèmes photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire ainsi que pour la polymérisation cationique. L'inconvénient majeur de cette famille de composés sera cependant sa faible solubilité dans les solvants organiques ou dans l'eau. De ce fait, il a été difficile de déterminer leurs domaines d'absorption en solution ou même en poudre et d'étudier les mécanismes réactionnels d'amorçage associés.

Tableau 1 : Propriétés et applications de différentes pérovskites étudiées.

Famille	Structure	Propriétés	Applications
Halogénure organométallique	MAPbI₃ Triiodide méthylammonium de plomb	Coefficient d'extinction élevé [32], large absorption dans le visible et proche infrarouge, faible coût, etc. [33-38].	- pigment dans les cellules solaires photovoltaïques [34,39,40].
Oxyde de lanthane	LaCrO₃ Chromite de lanthane	Propriétés structurales, électriques, magnétiques, stabilité thermique et conductivité électrique [41-44].	- comme composant solide de cellules à combustible, - pour des applications catalytiques nécessitant des matériaux hautement réfractaires [45-49].
	LaSrMnO₃ Strontium manganèse de lanthane	Propriétés ferromagnétiques et grande magnétorésistance [50].	- capteur magnétique à température ambiante, - appareils d'enregistrement ou électrode de fabrication de mémoires ferroélectriques [51-52].
	LaTiO₃ Titanate de lanthane	Propriétés magnétiques [23,26,27, 31] et élastiques.	- applications piézoélectriques à haute température [53,54], - il peut être utilisé dans les mémoires ferroélectriques [55], - matériau transducteur à haute température [53] et dispositifs électro-optiques [56,57].

Dans ce chapitre nous nous sommes consacrés à l'étude de la cinétique de polymérisation en présence des quatre pérovskites étudiées pour une irradiation avec une lampe Xe-Hg et une lampe halogène.

De manière générale, il a été trouvé que **MAPbI₃**, **LaCrO₃**, **LaSrMnO₃**, et **LaTiO₃** sont efficaces pour amorcer la polymérisation radicalaire du monomère triméthylolpropane triacrylate (**TMPTA** obtenu de la société Allnex). De plus, **LaTiO₃** s'est trouvé également efficace pour amorcer la polymérisation cationique par ouverture du cycle du monomère (3,4-époxy-cyclohexane) méthyl 3,4-époxy-cyclohexylcarboxylate (**EPOX** obtenu de la société Allnex) (**Schéma 2**). Par conséquent, les systèmes à deux composants (pérovskite/Ph₂I⁺) et à trois composants (pérovskite/Ph₂I⁺/NVK) ont été proposés comme des systèmes très efficaces sous lumière UV. Le N-vinylcarbazole (**NVK**) et le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod ou Ph₂I⁺) ont été utilisés comme des additifs dans ces systèmes amorceurs de polymérisation. La capacité de photoamorçage pour la polymérisation radicalaire et la polymérisation cationique a été étudiée par un suivi de réaction par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (**RT-FTIR**).

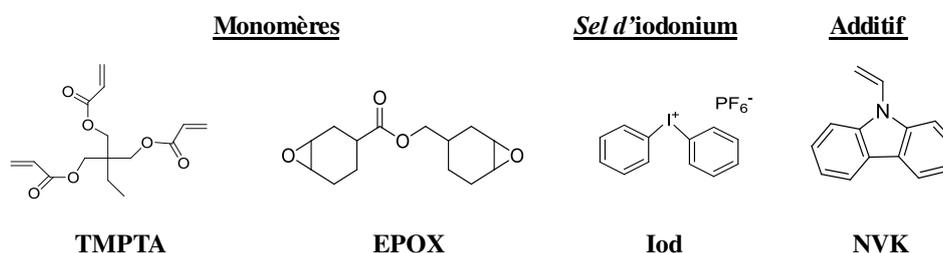


Schéma 2 : Les composés utilisés.

2. LA PHOTOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE DU TMPTA :

L'utilisation du système amorceur à trois composants pérovskite/Ph₂I⁺/NVK (avec pérovskite = **MAPbI₃**, **LaCrO₃** ou **LaSrMnO₃**) pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg (I= 100 mW/cm²) est très efficace pour une polymérisation radicalaire du **TMPTA** en laminié. Des conversions finales (**Cf**) élevées ont été atteintes et des vitesses de polymérisation (**Rp**) intéressantes ont été observées. Le système à base du **LaCrO₃** est le plus efficace avec une conversion plus élevée par rapport aux autres (~60%, courbe 3 vs. courbe 1 et 2, **Figure 1**). De plus, la cinétique de polymérisation est très rapide (50% de conversion pour 10s d'irradiation). **MAPbI₃** et **LaSrMnO₃** sont également capables d'amorcer la polymérisation

du **TMPTA**, mais des plus faibles conversions finales (**Cf**) ont été atteintes (50% et 35%, pour **MAPbI₃** et **LaSrMnO₃**, respectivement). À noter, que des conversions très faibles ont été atteintes pour un système à deux composants (pérovskite/**Ph₂I⁺**). Cela met bien évidence le rôle de l'additif **NVK**. Des surfaces sèches au toucher ont été obtenues avec ces trois systèmes.

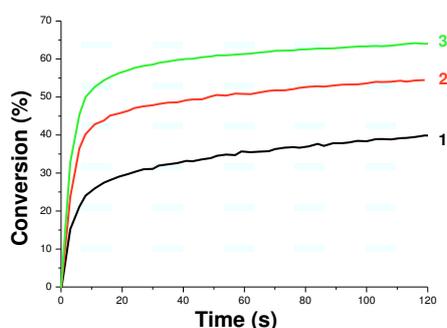


Figure 1 : Cinétiques de photopolymérisation du **TMPTA** en laminé pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg ($I \sim 100 \text{ mW/cm}^2$) en présence de: (1) **LaSrMnO₃/Ph₂I⁺/ NVK** (0.5%/1%/2% w/w/w); (2) **MAPbI₃/Ph₂I⁺/ NVK** (0.5%/1%/2% w/w/w) et (3) **LaCrO₃/Ph₂I⁺/ NVK** (0.5%/1%/2% w/w/w).

De manière intéressante, une efficacité remarquable du système à deux composants **LaTiO₃/Ph₂I⁺** a aussi été observée pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg (conversion finale de 33%, **Figure 2A**; courbe 1).

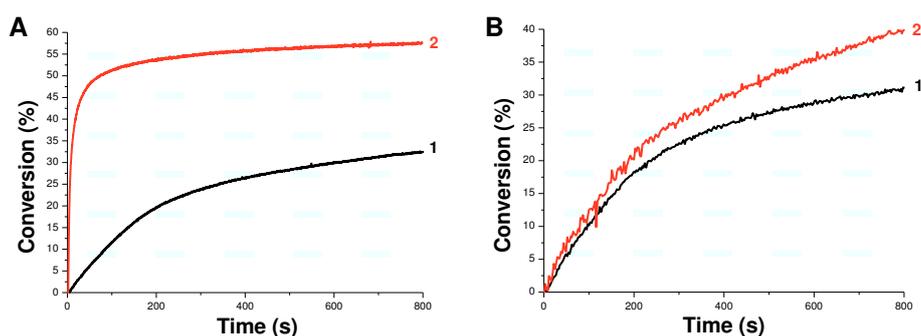


Figure 2 : Cinétiques de photopolymérisation du **TMPTA** en laminé pour une irradiation avec (A) la lampe Xe-Hg ($I \sim 100 \text{ mW/cm}^2$) en présence de: (1) **LaTiO₃/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w); (2) **LaTiO₃/Ph₂I⁺/ NVK** (0.5%/1%/1% w/w/w); et (B) la lampe halogène ($I \sim 12 \text{ mW/cm}^2$) en présence de (1): **LaTiO₃/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w); (2) **LaTiO₃/Ph₂I⁺/ NVK** (0.5%/1%/1% w/w/w).

De manière significative, le profil de polymérisation a encore été amélioré en ajoutant l'additif **NVK**. Une vitesse de polymérisation très intéressante a été observée, et une conversion finale élevée a été atteinte (**Cf** ~ 57% pour 120s irradiation, **Figure 2A**, courbe 2). Le **NVK** joue donc, là encore, un rôle crucial dans les réactions de polymérisation. À noter, qu'une surface sèche au toucher a été obtenue. Lorsqu'une irradiation avec la lampe halogène est utilisée pour un système photoamorceur à deux composants **LaTiO₃/Ph₂I⁺**, un processus de polymérisation avec une conversion finale de 30% a été observé (**Figure 2B**, courbe 1). Là encore, l'ajout du **NVK** améliore significativement le profil de polymérisation avec une conversion finale de 40% mais au bout de 800s d'irradiation (**Figure 2B**, courbe 2). Le processus de polymérisation rapide pour la lampe Xe-Hg par comparaison avec la lampe halogène est évidemment attribué à l'intensité lumineuse plus élevée (~ 100 mW/cm² pour la lampe Xe-Hg et ~ 12 mW/cm² pour la lampe halogène).

3. LA PHOTOPOLYMERISATION CATIONIQUE DE L'EPOX :

La pérovskite **LaTiO₃** est également efficace pour amorcer la polymérisation cationique de la résine époxy (**Figure 3**).

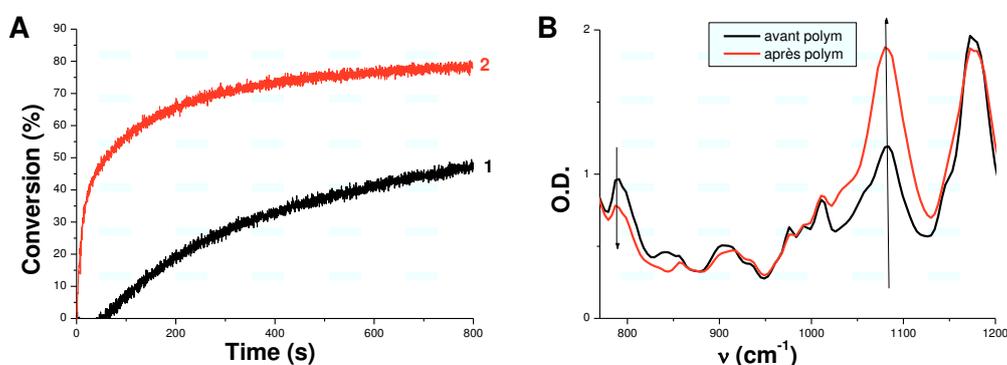


Figure 3 : (A) Cinétiques de photopolymérisation de l'EPOX sous air pour une irradiation avec la lampe Xe-Hg ($I \sim 100 \text{ mW/cm}^2$) en présence de: (1) **LaTiO₃/Ph₂I⁺** (0.5%/1% w/w); (2) **LaTiO₃/Ph₂I⁺/NVK** (0.5%/1%/1% w/w/w); et (B) Spectres IR enregistrés au cours de la photopolymérisation sous air de l'EPOX en présence de **LaTiO₃/Ph₂I⁺/NVK** (0.5%/1%/1% w/w/w) pour $t=800\text{s}$ irradiation avec la lampe Xe-Hg.

Lors de l'utilisation du système **LaTiO₃/Ph₂I⁺**, une faible conversion de l'EPOX est observée après 800s d'irradiation avec la lampe Xe-Hg (**Cf** ~ 47%, **Figure 3A**; courbe 1),

ainsi qu'une cinétique de polymérisation lente. La **Figure 3A** (courbe 2) montre que l'ajout du **NVK** améliore fortement l'efficacité de la polymérisation. De plus, une disparition du temps d'inhibition de la polymérisation sous air est observée par ajout de **NVK**. Le système photoamorceur à trois composants **LaTiO₃/Ph₂I⁺/NVK** conduit donc à une forte augmentation de la conversion finale (78% vs 47%, **Figure 3A**; courbe 2 vs. courbe 1), avec une amélioration significative de la vitesse de polymérisation. Une surface sèche au toucher a été obtenue. Ce comportement a été mis en évidence par la consommation du monomère **EPOX** caractérisée par la diminution de la bande à 790 cm⁻¹. De plus, la formation du réseau polyéther est facilement caractérisée en **FTIR** par l'augmentation de la bande associée typique à 1080 cm⁻¹ (**Figure 3B**). À l'inverse, avec **MAPbI₃**, **LaSrMnO₃** et **LaCrO₃**, il n'y a pas de polymérisation cationique observée.

4. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, de nouveaux systèmes amorceurs à trois composants pérovskite/Ph₂I⁺/**NVK** sont proposés pour la polymérisation radicalaire du **TMPTA** et la polymérisation cationique de l'**EPOX**. Une excellente efficacité est trouvée lors d'une irradiation avec la lampe Xe-Hg. L'intérêt de l'approche est la possibilité de travailler avec des structures inorganiques très stables. Des surfaces sèches au toucher ont été obtenues. Ce travail devrait être poursuivi par l'étude des propriétés physicochimiques des pérovskites afin de proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction de polymérisation. Faute de temps, ce travail n'a pas pu être porté plus avant.

RÉFÉRENCES

- 1) K. Hayashi, T. Yamamoto, T. Sakuma, *Key Eng. Mater.* **1999**, 157,199.
- 2) X.X. Xi, H.C. Li, W. Si, A.A. Sirenko, L.A. Akimov, J.R. Fox, A.M. Clark, J. Hao, J. *Electroceram.* **2000**, 4, 393.
- 3) M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 1981.
- 4) H. Shen, Y. Song, H. Gu, P. Wang, Y. Xi, *Mater. Lett.* **2002**, 56, 802.
- 5) W. Zhu, Z. Wang, K. Yao, X. Yao, *Key Eng. Mater.* **2002**, 228, 31.
- 6) M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez-Duart, *Mater. Sci. Eng.* **2003**, 23, 447.
- 7) L. Taïbi-Benziada, A. Mezroua, R. Von Der Mühl, *Ceram. Silik.* **2004**, 48, 180.
- 8) E. Brzozowski, M.S. Castro, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 2499.
- 9) L. Li, J. Zhao, Z. Gui, *Ceram. Int.* **2004**, 30, 1073.
- 10) K. Park, D.J. Seo, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 85, 47.
- 11) D.H. Yoon, B.I. Lee, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 739.
- 12) D.H. Yoon, B.I. Lee, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 753.
- 13) Y. Yuan, S. Zhang, W. You, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 1959.
- 14) D. Zhou, Y. Chen, D. Zhang, H. Liu, Y. Hu, S. Gong, *Sens. Actuators, A.* **2004**, 116, 450.
- 15) L. Taïbi-Benziada, *Mater. Sci. Forum*, **2005**, 492, 109.
- 16) T. Hu, A. Uusimäki, H. Jantunen, S. Leppävuori, K. Soponmanee, S. Sirisoonthorn, *Ceram. Int.* **2005**, 31, 85.
- 17) B.D. Lee, H.R. Lee, K.H. Yoon, Y.S. Cho, *Ceram. Int.* **2005**, 31, 143.
- 18) W.W. Cho, H. Ohsato, G. Zouganelis, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 1865.
- 19) S. Kumagai, K. Wakino, A. Ando, T. Kitazawa, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 1817.
- 20) S. Wang, S. Zhang, X. Zhou, B. Li, Z. Chen, *Mater. Lett.* **2006**, 60, 909.
- 21) F.S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1969**.
- 22) M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, 70, 1039.
- 23) M. Kestigian, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6027.
- 24) D.A. MacLean, H.N. Ng, J.E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **1979**, 30, 35.
- 25) K. Gaur, S.C. Verma, H.B. Lal, *J. Mater. Sci.* **1988**, 23, 1725.
- 26) V. Fritsch, J. Hemberger, M.V. Eremin, H.A. Krug von Nidda, F. Lichtenberg, R. Wehn, A. Loidl, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 212405.

- 27) M.N. Iliev, A.P. Litvinchuk, M.V. Abrashev, V.N. Popov, J. Cmaidalka, B. Lorenz, R.L. Meng, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 172301.
- 28) V.S. Oudovenko, G. Palsson, S.Y. Savrasov, K. Haule, G. Kotliar, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 125112.
- 29) H.D. Zhou, J.B. Goodenough, *J. Phys.: Condens. Matter*. **2005**, 17, 7395.
- 30) A.A. Mozhegorov, A.E. Nikiforov, A.V. Larin, A.V. Efremov, L.E. Gonchar, P.A. Agzamova, *Phys. Solid State*, **2008**, 50, 1795.
- 31) J. Li, H.F. Chu, Y. Zhang, J. Wang, D.N. Zheng, Q. Song, P. Wang, Y.G. Ma, C.K. Ong, S.J. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*. **2009**, 21, 276002.
- 32) J.H. Im, C.R. Lee, J.W. Lee, S.W. Park, N.G. Park, *Nanoscale*, **2011**, 3, 4088.
- 33) M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, *Science*, **2012**, 338, 643.
- 34) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050.
- 35) M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, *Nature*, **2013**, 501, 395.
- 36) G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Gratzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, *Science*, **2013**, 342, 344.
- 37) J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S.I. Seok, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1764.
- 38) S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu, G. Cui, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1485.
- 39) H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Gratzel, N.G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 591.
- 40) H.J. Feng, *J. Power Sources*, **2015**, 291, 58.
- 41) M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1981.
- 42) H. Taguchi, S.I. Matsuura, M. Nagao, H. Kido, *Phys. B*, **1999**, 270, 325.
- 43) R.T. Baker, I.S. Metcalfe, *Appl. Catal., A*, **1995**, 126, 297.
- 44) G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *Appl. Catal., B*, **1996**, 8, 229.
- 45) K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough, *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 1093.
- 46) A.L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Power Sources*, **2001**, 101, 259.
- 47) P. Vernoux, E. Djurado, M. Guillodo, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 2289.
- 48) J.W. Fergus, *Solid State Ionics*, **2004**, 171, 1.
- 49) S.P. Jiang, J.P. Zhang, X.G. Zheng, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22, 361.
- 50) L.E. Hueso, J.M. Proneda, V. Ferrari, G. Burnell, J.P. Valdes-Herrera, B.D. Simons, P.B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, N.D. Mathur, *Nature*, **2007**, 445, 410.

- 51) K. Dörr, J. Phys. D: Appl. Phys. **2006**, 39, 125.
- 52) A.M. Haghiri-Gosnet, J.P. Renard, J. Phys. D: Appl. Phys. **2003**, 36, 127.
- 53) J.K. Yamamoto, A.S. Bhalla. J. Appl. Phys. **1991**, 70, 4469.
- 54) M. Kimura, S. Nanamatsu, T. Kawamura, S. Matsushita. J. Appl. Phys. **1974**, 13, 1473.
- 55) W.S. Kim, S.M. Ha, S. Yun, H.H. Park, Thin Solid Films, **2002**, 420, 575.
- 56) M. Kimura, S. Nanamatsu, K. Doi, S. Matsushita, M. Takahashi. J. Appl. Phys. **1972**, 11, 904.
- 57) S. Marzullo, E.N. Bunting, J. Am. Ceram. Soc. **1958**, 41, 40.
- 58) C. Wehrenfennig, G.E. Eperon, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz, Adv. Mater. **2014**, 26, 1584.
- 59) J.H.Im, I.H.Jang, N. Pellet, M. Gratzel, N.G. Park, Nat.Nanotech, **2014**, 9, 927.
- 60) M.D. McGehee, Nat. Mater. **2014**, 13, 845.
- 61) S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Science, **2013**, 342, 341.

Partie V

*Nouveaux systèmes
cationiques sous
irradiation visible
douce*

SOMMAIRE

Sommaire	168
Chapitre I: Des photoamorceurs cationiques spécifiques pour des LED	
visibles : des nouveaux sels d'iodonium et ferrocénium	170
1. Introduction	170
2. Un aperçu des photoamorceurs cationiques	171
3. Développement de nouveaux photoamorceurs cationiques spécifiques	172
4. Les composés chimiques étudiés	173
5. Propriétés d'absorption et orbitales moléculaires impliquées	174
6. Photolyse des nouveaux sels	176
7. Radicaux observés par la technique de RPE Spin Trapping	177
8. Considérations énergétiques	178
9. Comportements photochimiques caractérisés par LFP	180
10. Réactivité des sels proposés vis-à-vis des monomères cationiques	181
10.1. Photopolymérisation du monomère EPOX.....	181
a. Effet de la concentration en photoamorceurs.....	183
b. La "dark" polymérisation	184
10.2. Photopolymérisation du monomère DVE-3.....	185
10.3. Synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (RIP).....	186
11. Conclusion	187

Chapitre II: Polymérisation cationique sous air d'un monomère époxy

renouvelable : vers la "chimie verte" 192

1. Introduction..... 192

2. Composés étudiés..... 193

3. Propriétés photochimiques et photophysiques 194

***4.Efficacité du système curcumin/Iod pour la réaction de polymérisation
cationique 197***

5. Mécanismes réactionnels 198

6. Conclusion 190

CHAPITRE I : DES PHOTOAMORCEURS CATIONIQUES SPÉCIFIQUES POUR DES LED VISIBLES: DES NOUVEAUX SELS D'IODONIUM ET FERROCÉNIUM

1. INTRODUCTION :

Les demandes scientifiques et commerciales pour la réaction de photopolymérisation cationique ont conduit à de nouvelles recherches pour la conception et la synthèse de nouveaux systèmes photoamorceurs [1-4] (**Partie I** et **IV** du manuscrit). En effet, bien que les réactions de photopolymérisation cationique soient plus rares que les réactions de la photopolymérisation radicalaire, elles présentent des avantages significatifs. Il n'y a, par exemple, pas d'effet d'inhibition par l'oxygène et moins de problèmes de retrait pour le polymère final. De plus, la vitesse de terminaison est plutôt faible permettant une polymérisation continue même lorsque l'irradiation est stoppée. C'est ce que l'on appelle une **"dark"** polymérisation. Les époxydes et les éthers vinyliques sont les monomères cationiques les plus classiques et les plus utilisés. Ils sont caractérisés par une faible volatilité, une toxicité négligeable, une bonne adhésion et une bonne résistance chimique.

De nos jours, la technologie des diodes électroluminescentes (LED) apparaît comme une alternative aux lampes UV traditionnelles utilisées dans la technologie "UV-curing". Plusieurs raisons rendent l'utilisation des LED comme un défi majeur, les LED ont des avantages importants :

- ✓ faible génération de chaleur,
- ✓ faible consommation d'énergie,
- ✓ faible coût d'exploitation,
- ✓ moins de maintenance,
- ✓ longue durée de vie,
- ✓ portabilité, conception compacte et utilisation facile,
- ✓ diverses opportunités pour des applications industrielles (les encres, les adhésifs, dentisterie, etc).

La performance des LED par rapport aux sources conventionnelles de lumière dans des expériences de "UV-curing" a été parfois évaluée (surtout pour les réactions de

photopolymérisation radicalaire [5]), mais des études approfondies restent importantes en particulier pour la polymérisation cationique.

Dans cette étude, nous avons voulu développer des photoamorceurs cationiques spécifiques mono-composants. Ces derniers devront être efficaces pour une polymérisation dans le domaine du visible en utilisant des LED à faible intensité.

Dans ce chapitre, l'efficacité d'amorçage de la photopolymérisation sera étudiée grâce à un suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**RT-FTIR**). Les radicaux formés à partir de l'état excité seront caractérisés grâce à différentes techniques expérimentales: photolyse laser éclair (**LFP**) et résonance paramagnétique électronique (**RPE**). De même, ces techniques ont été utilisées pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. Les mécanismes ont aussi pu être étudiés par modélisation moléculaire et des expériences de photolyse stationnaire.

2. UN APERÇU DES PHOTOAMORCEURS CATIONIQUES :

Les sels d'onium ont été largement étudiés comme photoamorceurs pour la polymérisation cationique [1-4,6-8]. Parmi-eux, le sel de diaryliodonium (Iod) et le sel de triarylsulfonium (Sulf) sont les plus connus et les plus commercialement utilisés. Ils consistent en un cation organique et un contre-anion [6]. Il est connu que le contre-anion joue un rôle important dans l'efficacité de la réaction de polymérisation cationique. En effet, plus la nucléophilie de l'anion mise en jeu est faible, plus la paire d'ions formée entre le polymère en croissance et l'anion sera à l'état dissocié permettant ainsi des vitesses de propagation élevée. **Dans notre cas, deux contre-anions faiblement coordinables sont utilisés : PF_6^- et SbF_6^- .** Cependant, il a été démontré que l'anion PF_6^- présente une nucléophilie supérieure à celle de SbF_6^- . Par conséquent, des vitesses de polymérisation plus faibles sont donc attendues avec PF_6^- .

Le sel d'iodonium est caractérisé par une bande d'absorption moins intense (~230 nm) que celle du sel de sulfonium (~260 nm) dans le domaine de l'UV. Par contre, le sel d'iodonium est le plus connu, en raison de sa grande solubilité dans la plupart des monomères cationiques. Cependant, l'extension de leur réponse spectrale vers les longueurs d'onde du domaine du visible nécessite la présence de photosensibilisateurs (**PS**) et/ou photoamorceurs (**PA**) radicalaires [1-4,9,10]. Des systèmes photoamorceurs complexes à plusieurs composants

ont ainsi été proposés avec succès par exemple **PS/PA** cationique; **PA** radicalaire/**PA** cationique; ou **PA** radicalaire/**PA** cationique/additif [2]. Des exemples ont été donnés dans les chapitres précédents [11]. Cependant, la recherche de systèmes mono-composants plus simples à mettre en œuvre et sensibles dans le visible est importante [1-4]. L'incorporation de groupes chromophores sur la structure du sel d'iodonium peut permettre un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'absorption maximale [6,12,13].

En parallèle des sels d'onium, des complexes organométalliques peuvent aussi être utilisés comme photoamorceurs cationiques [14]. En particulier, les sels de ferrocénium possédant divers ligands et différents anions. Ces derniers ont parfois été utilisés pour des applications industrielles dans le domaine du visible [3,14,15].

3. DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX PHOTOAMORCEURS CATIONIQUES SPÉCIFIQUES :

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs cationiques à haute performance et spécifiquement adaptés à une utilisation sous diodes électroluminescentes (LED) comme dispositifs d'irradiation est actuellement un défi majeur et attire clairement une grande attention dans le domaine de la photopolymérisation [2,16-18].

Dans ce chapitre, notre étude s'est focalisée sur deux nouveaux sels d'iodonium à base de coumarine qui possèdent une excellente absorption dans la gamme 350-420 nm. Ces systèmes seraient très intéressants combinés aux LED à 385 nm et à 405 nm.

L'utilisation de la coumarine avait été proposée mais uniquement dans **des systèmes à deux composants** Coumarine-153 (ou coumarine-7)/Iod pour la polymérisation cationique d'oxiranes [19], ainsi que 7-diéthylamino-3-(2'-benzimidazoly) coumarine/Iod pour la photopolymérisation cationique à deux photons [20].

Récemment, l'équipe du Dr. Joanna Ortyl a proposé de nouveaux sels d'iodonium contenant un chromophore coumarine [13]. En effet, le remplacement d'un fragment phényle par un fragment coumarine conduit à un décalage bathochrome du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (de 230 nm à 350 nm). Des résultats prometteurs pour la polymérisation cationique d'époxy avaient été obtenus lors d'une irradiation UV [13] (les profils de polymérisation avaient été obtenus en utilisant une technique basée sur une sonde

fluorescente). Malheureusement, aucun mécanisme réactionnel, ni même la caractérisation de la réactivité sous LED visible ou proche visible n'étaient disponibles. **En collaboration avec l'équipe du Dr. Joanna Ortyl, nous proposons dans ce chapitre d'utiliser les deux dérivés d'iodonium (P3C-P : (7-éthoxy-4-méthylcoumarine-6-yl)]phényliodonium hexafluorophosphate et P3C-Sb : (7-éthoxy-4-méthylcoumarine-6-yl)]phényliodonium hexafluoroantimonate) présentés dans le Schéma 1, pour la photopolymérisation cationique d'époxy ou d'éther vinylique. La polymérisation hybride radicalaire/cationique du mélange TMPTA/EPOX sera aussi étudiée. Des LED violettes (385 nm et 405 nm) ont été utilisées comme sources d'irradiation. Les résultats obtenus ont été comparés avec un sel de ferrocénium (DC1200 : [(1,2,3,4,4a,8a-η)-naphthalène][(1,2,3,4,5-η)-2,4-cyclopentadièn-1-yl]-Cu(1+) hexafluorophosphate(1-), Schéma 1). Ce dernier composé a été synthétisé à l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille en collaboration avec le Dr. Frédéric Dumur.**

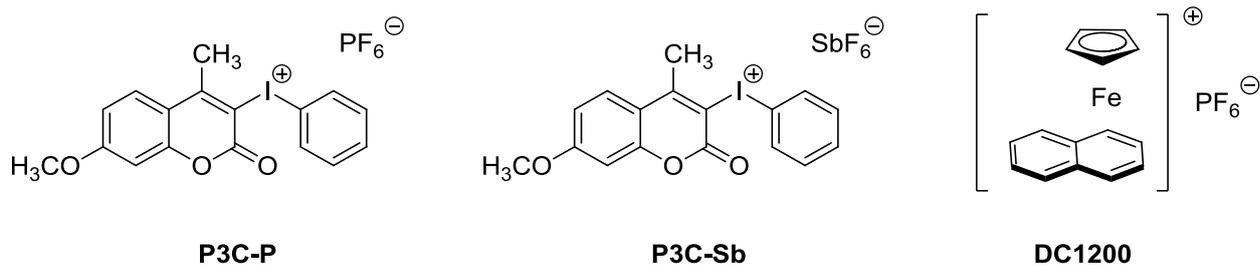


Schéma 1 : Les nouveaux sels étudiés; les sels d'iodonium : **P3C-P** (GalOrti-7M-P) et **P3C-Sb** (GalOrti-7M-S) ont été synthétisés dans le groupe du Dr. Joanna Ortyl, leur synthèse est décrite en détail dans [13], et le sel de ferrocénium; (**DC1200**) a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature [15b].

4. LES COMPOSÉS CHIMIQUES ÉTUDIÉS :

Le diphényliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+ ou Iod) et le triéthylène-glycol-divinyl-éther (**DVE-3**) ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le (3,4-époxy-cyclohexane) méthyl 3,4-époxy-cyclohexylcarboxylate (**EPOX**; Uvacure 1500) et triméthylolpropane triacrylate (**TMPTA**) ont été fournis par Allnex. **EPOX**, **DVE-3** et **TMPTA** sont des monomères représentatifs pour les réactions de photopolymérisation. Le sel d'iodonium noté Iod a été utilisé comme référence. Les structures de différents monomères et du sel de référence sont représentées dans le **Schéma 2**.

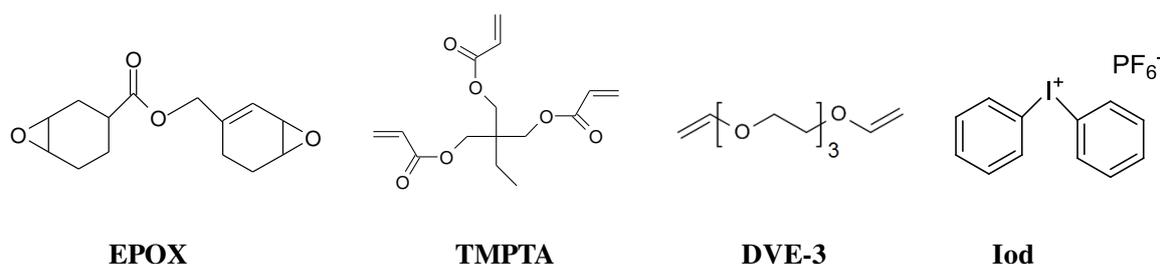


Schéma 2 : Structures chimiques des composés utilisés.

5. PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION ET ORBITALES MOLÉCULAIRES IMPLIQUÉES :

Les propriétés d'absorption UV-visible des trois sels sont présentées dans la **Figure 1**. Les longueurs d'onde d'absorption maximales (λ_{\max}) ainsi que leurs coefficients d'extinction molaire (ϵ) ont été comparés avec ceux du sel de référence (Iod) (voir **Tableau 1**). De manière remarquable, les nouveaux sels proposés présentent bien des bandes d'absorption localisées dans la région proche visible. Il est bien connu que le sel Iod de référence ne peut pas absorber la lumière au-delà de 300 nm [6]. De ce fait, lorsque l'un des phényles d'Iod est remplacé par un groupement coumarine, un décalage du spectre d'absorption vers le domaine du proche visible a été observé. La longueur d'onde d'absorption maximale de **P3C-P** et de **P3C-Sb** est proche de 350 nm par rapport à 230 nm pour Iod.

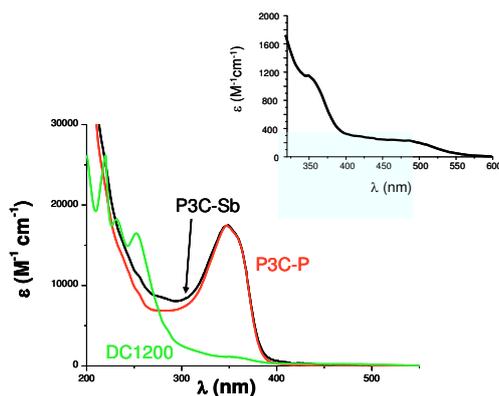


Figure 1 : Propriétés d'absorption UV-visible de différents sels dans l'acétonitrile. Insert : zoom de l'absorption de **DC1200** entre 400 et 500 nm.

Ces résultats montrent que le type d'anion (PF_6^- vs. SbF_6^-) n'a pas un effet sur les propriétés d'absorption de **P3C-P** et **P3C-Sb**. Ces composés présentent les mêmes valeurs de

Partie V

Chapitre I : Des photoamorceurs cationiques spécifiques pour des LED visibles : des nouveaux sels d'iodonium et ferrocénium

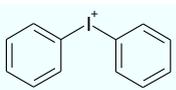
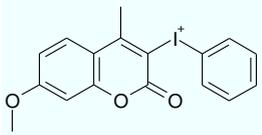
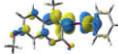
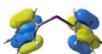
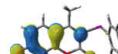
longueurs d'onde d'absorption maximales et de coefficients d'extinction molaire. De plus, par comparaison avec Iod, les propriétés d'absorption de **DC1200** s'étendent jusqu'à 500 nm. Par contre, **DC1200** présente des coefficients d'extinction molaire assez faibles ($1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 350 et 490 nm, respectivement; **Tableau 1**), Les spectres d'absorption de **P3C-P**, **P3C-Sb** et **DC1200** permettent un excellent recouvrement avec les spectres d'émission des LED violettes (385 nm et 405 nm). Pour le **DC1200**, des LED à 455 nm ou 530 nm pourront être utilisées.

Tableau 1 : Comparaison des propriétés d'absorption des trois sels (**P3C-P**, **P3C-Sb** et **DC1200**) par rapport à Iod.

Photoamorceurs	λ_{max} (nm) / ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
P3C-P	347/~17 000
P3C-Sb	347/~17 000
Iod	237/~15 000
DC1200	350-490/1100-200

Le **Tableau 2** décrit les orbitales moléculaires HOMO et LUMO associées à Iod ou au cation de **P3C-P** et **P3C-Sb**. Pour Iod, les orbitales HOMO et LUMO sont localisées sur le cycle phényle.

Tableau 2 : HOMO et LUMO des sels d'iodonium à base de coumarine et du sel de référence Iod; calculs UB3LYP/LANL2DZ.

	 Iod	 Sel d'Iod à base de coumarine
LUMO		
HOMO		

La bande d'absorption décalée vers les plus grandes longueurs d'onde pour **P3C-P** et **P3C-Sb** par rapport à Iod est probablement due à une délocalisation des électrons π renforcée sur le fragment coumarine, ainsi qu'à la présence d'un transfert de charge (l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO implique fortement le fragment coumarine alors que l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO est localisée dans la liaison C-I et présente un caractère anti-liant). Ceci est en accord avec l'effet bathochrome observé pour **P3C-P** et **P3C-Sb** par rapport à Iod (composé de référence).

6. PHOTOLYSE DES NOUVEAUX SELS :

Les expériences de photolyse de **P3C-P** (Figure 2A) et **P3C-Sb** (Figure 2B) ont été réalisées dans l'acétonitrile avec une lampe halogène ($I \sim 12 \text{ mW/cm}^2$) comme source d'irradiation. Lors de la photolyse, les bandes d'absorption à 350 nm pour **P3C-P** et **P3C-Sb** diminuent progressivement. Ce comportement peut suggérer une coupure des ces structures sous irradiation lumineuse. De plus, une augmentation de la bande d'absorption à 270 nm est à noter lors de la photolyse, cela est probablement dû à la formation des photoproduits tels que le radical cation (voir le mécanisme dans la suite du chapitre). À noter que des points isobestiques ont été observés, cela montre qu'aucune réaction secondaire notable ne se produit.

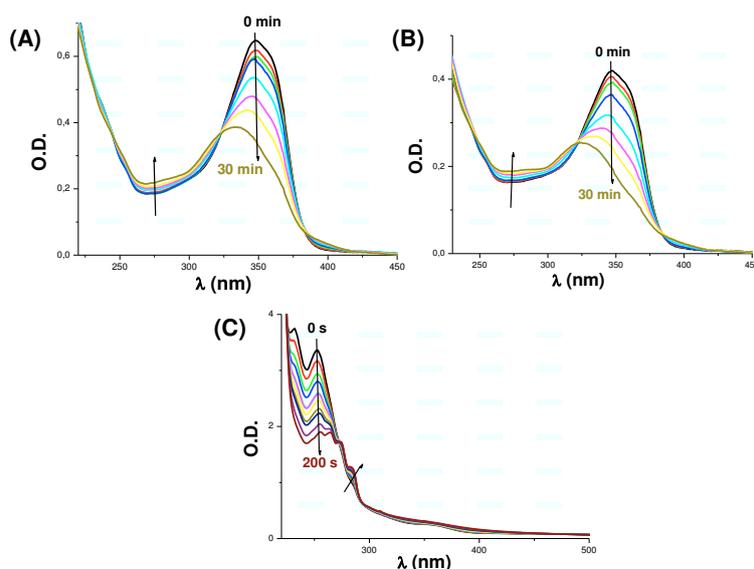


Figure 2 : Photolyse de (A) **P3C-P** (B) **P3C-Sb** et (C) **DC1200** dans l'acétonitrile; sous air et pour une irradiation avec la lampe halogène.

Dans les mêmes conditions d'irradiation, une photolyse très rapide (au bout de 200s irradiation) pour **DC1200** (**Figure 2C**) par rapport aux sels d'iodonium à base de coumarine a été observée. La diminution de la bande d'absorption à 250 nm est accompagnée par l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 280 nm et à 350 nm. Cela peut être probablement dû à la formation du naphthalène (voir le mécanisme réactionnel par la suite). L'ensemble de ces résultats met bien en évidence la forte réactivité des sels proposés (**P3C-P**, **P3C-Sb** et **DC1200**) sous irradiation.

7. RADICAUX OBSERVÉS PAR LA TECHNIQUE DE RPE SPIN TRAPPING :

La réactivité des nouveaux sels d'iodonium à base de coumarine a aussi été mise en évidence par la technique **RPE-ST**. Lors d'une irradiation du **P3C-Sb** ou **P3C-P** avec la LED à 385 nm, des radicaux phényles Ph^\bullet sont générés et piégés par le spin trap (PBN). Les constantes de couplages hyperfins hfc de l'azote (a_N) et de l'hydrogène (a_H) de l'adduit $\text{Ph}^\bullet/\text{PBN}$ ($a_N = 14.1 \text{ G}$ et $a_H = 2.2 \text{ G}$; **Figure 3A** et **Figure 3B**) sont en plein accord avec les valeurs de références trouvées dans la littérature [21,22]. Ces radicaux formés peuvent provenir de la coupure de la liaison C-I des sels d'iodonium à base de coumarine (voir le mécanisme après).

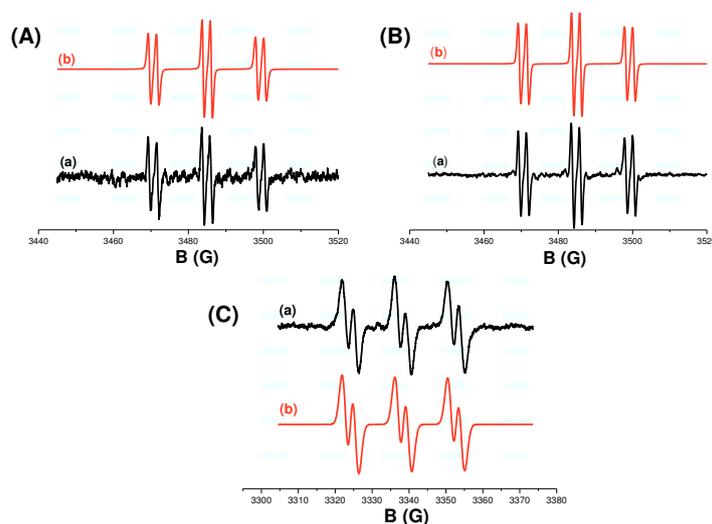


Figure 3 : Spectres RPE Spin Trapping pour (A) **P3C-Sb** pour une irradiation avec la LED à 385 nm; (B) **P3C-P** pour une irradiation avec la LED à 385 nm et (C) **DC1200** pour une irradiation avec la lampe UV, dans le tert-butylbenzène; sous argon, (a) spectre expérimental et (b) spectre simulé; le phényl-N-tertbutylnitron (PBN) est utilisé comme spin trap.

Dans le cas de **DC1200**, des radicaux cyclopentadiényle (Cp^\bullet) ont été observés, pour une irradiation avec la lampe UV. Les valeurs des constantes de couplages hyperfins hfc ($a_N = 14.3 \text{ G}$ et $a_H = 2.6 \text{ G}$; **Figure 3C**) sont en accord avec les données connues pour ce radical adduit [23]. Cela peut être attribué à la coupure de la liaison Fe-Cp, comme cela a été proposé dans [24] pour d'autres dérivés.

8. CONSIDÉRATIONS ÉNERGÉTIQUES :

Afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels, les différentes énergies de liaison associées à la rupture $(\text{C-I})_A$ ou $(\text{C-I})_B$ dans les sels d'iodonium à base de coumarine sont calculées avec la méthode de modélisation moléculaire uB3LYP/LAN2LDZ, et elles sont regroupées dans le **Schéma 3**.

Deux possibilités de coupure de la liaison (C-I) peuvent être envisagées pour ces composés; soit la liaison Ph-I représentée par $(\text{C-I})_A$ (réaction 1a), ou bien la liaison Coum-I représentée par $(\text{C-I})_B$ (réaction 1b); avec Ph-I^+ -coum qui représente la partie cationique de **P3C-P** et **P3C-Sb**. Les calculs (**Schéma 3**) montrent que les énergies de dissociation (BDE) correspondant à $(\text{C-I})_A$ et $(\text{C-I})_B$ sont de 45.66 et 61.37 kcal.mol^{-1} , respectivement. Cela suggère que la coupure de la liaison $(\text{C-I})_A$ est énergétiquement beaucoup plus favorable que celle de la liaison $(\text{C-I})_B$ d'environ 17 kcal/mol^{-1} .

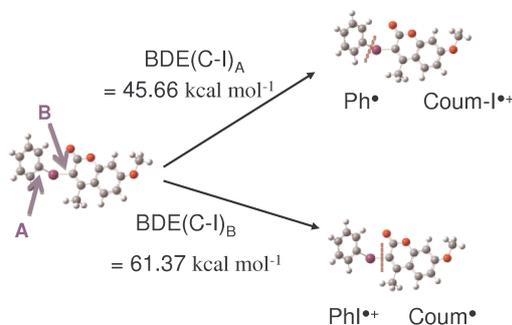


Schéma 3 : Mécanismes de dissociation possible (A vs. B) pour les sels d'iodonium à base de coumarine.

Ces considérations énergétiques sont en plein accord avec l'observation d'un radical phényle (Ph^\bullet) pour les expériences de **RPE-ST**. Conformément avec la photolyse d'Iod étudiée dans la littérature [9], les radicaux primaires ainsi que les radicaux cations pourraient être formés à partir d'un état triplet ou singulet.

Des coupures homolytiques et/ou hétérolytiques peuvent également se produire. De plus, un processus "out-of-cage" (dû à la présence d'hydrogène labile dans le milieu) et/ou un processus "in-cage" conduisant à la formation d'un acide de Brønsted (H^+) peuvent être possibles [9]. Ce dernier (H^+) est alors avec $^+\bullet\text{I-coum}$ (réaction 1a) les structures amorçantes pour la polymérisation cationique.

Pour le sel de ferrocénium **DC1200**, comme mentionné précédemment, une coupure de la liaison Fe-Cp peut avoir lieu. Cependant, la polymérisation cationique par une ouverture de cycle en présence de **DC1200** est supposée avoir lieu par une réaction de transfert de ligand où le fragment arène peut être remplacé par trois molécules d'époxy (Schéma 4, réaction 2).

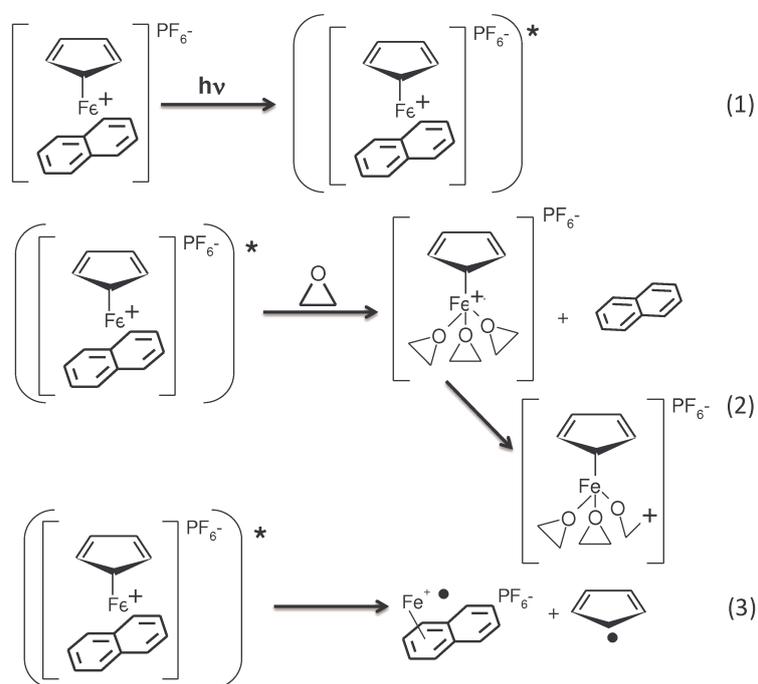


Schéma 4.

9. COMPORTEMENTS PHOTOCHIMIQUES CARACTÉRISÉS PAR LFP :

Le transitoire enregistré immédiatement après excitation laser à 355 nm de **P3C-Sb** est donné dans la **Figure 4A**.

La longueur d'onde d'absorption maximale de **P3C-Sb** se situe à 350 nm. Un blanchiment est donc clairement observé à 350 nm après excitation, ce qui montre bien la forte photosensitivité de ce composé (**Figure 4B**).

La durée de vie de l'état excité est très courte ($\ll 10$ ns, dans la limite de la résolution temporelle du dispositif), on observe directement la coupure. Un faible transitoire est observé vers 500 nm. Celui-ci peut être attribué à la formation d'un radical cation iodonium (ici $^{\bullet}\text{I-coum}$) après le processus de coupure de la liaison C-I, comme cela est déjà signalé lors de l'étude par LFP d'Iod (composé de référence) [29].

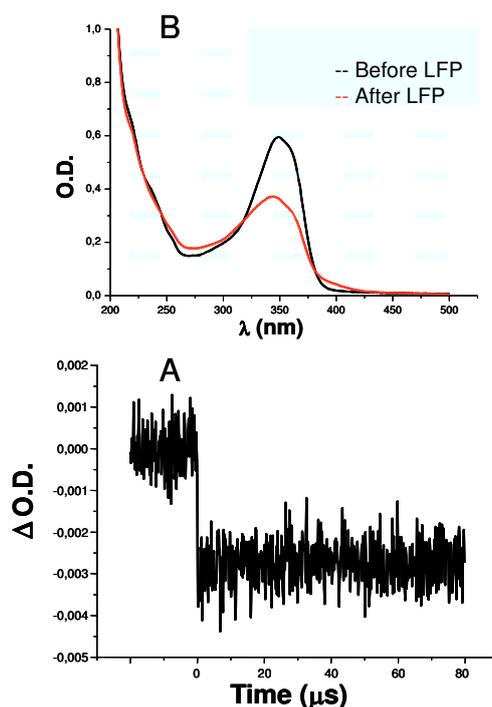


Figure 4 : (A) Transitoire observé à 350 nm après excitation laser à 355 nm de **P3C-Sb** dans l'acétonitrile et (B) Spectres UV-visible enregistrés avant et après excitation laser.

10. RÉACTIVITÉ DES SELS PROPOSÉS VIS-À-VIS DES MONOMÈRES CATIONIQUES :

10.1. Photopolymérisation du monomère EPOX :

Les profils de conversion pour la polymérisation cationique de la résine époxy réalisée sous air sont représentés dans la **Figure 5**. Les conversions finales (**Cf**) après 800s d'irradiation, sous différentes sources d'irradiation (LED), sont regroupées dans le **Tableau 3**.

Pour bien évaluer le rôle des sels proposés, le sel Iod de référence a été aussi testé pour une irradiation avec ces différentes LED. Il a été observé qu'Iod est complètement inefficace pour les réactions de polymérisations avec les LED utilisées dans notre travail. Cela n'était pas étonnant, car Iod ne présente pas de propriétés d'absorption au delà du 300 nm. Le spectre d'absorption d'Iod n'est donc pas en adéquation avec les spectres d'émissions des LED utilisées

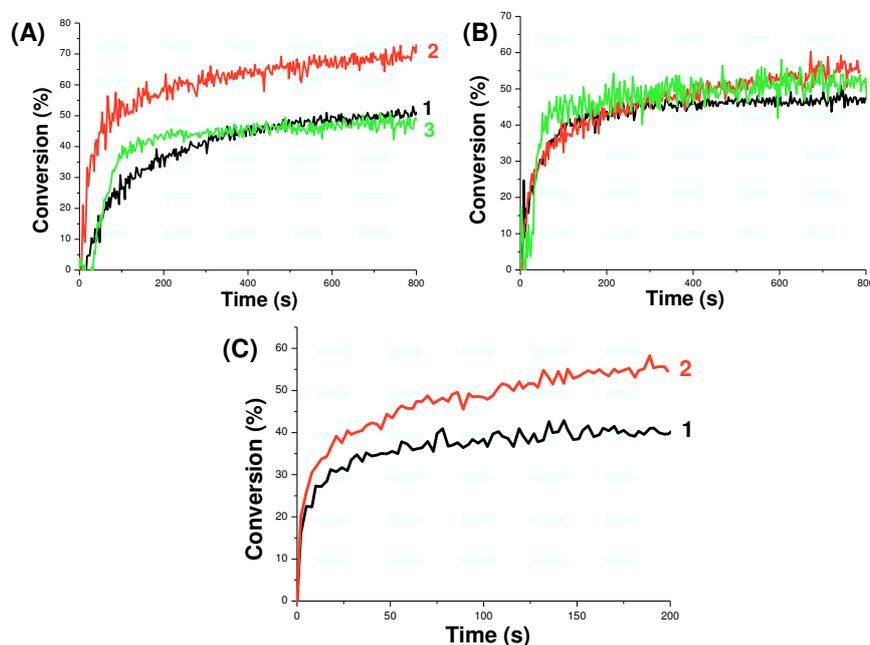


Figure 5 : Profils de photopolymérisation de l'EPOX sous air; pour une irradiation avec (A) la LED à 405 nm ($I = 100 \text{ mW/cm}^2$) en présence de: (1) **P3C-P** (1 wt%), (2) **P3C-Sb** (1 wt%), (3) **DC 1200** (1 wt%); (B) la LED à 385 nm ($I = 25 \text{ mW/cm}^2$) en présence de: (1) **P3C-P** (1wt%), (2) **P3C-Sb** (1 wt%), (3) **DC 1200** (1 wt%); et (C) la LED à 385 nm ($I = 500 \text{ mW/cm}^2$) en présence de: (1) **P3C-P** (1 wt%), (2) **P3C-Sb** (1 wt%).

Lors d'une irradiation avec la LED à 405 nm ($I \sim 100 \text{ mW/cm}^2$) (**Figure 5A**), **P3C-Sb** semble être un excellent système amorceur: une conversion finale (**Cf**) très élevée a été atteinte 69%, ainsi qu'une vitesse de polymérisation (**Rp**) intéressante a été observée. **P3C-P** est moins efficace dans les mêmes conditions d'irradiation, une conversion finale de 50% est atteinte, cela peut être dû à la différence de la nucléophilie de l'anion associé à **P3C-P** par rapport à celle de **P3C-Sb**. L'anion SbF_6^- est moins nucléophile que l'anion PF_6^- , ce qui met bien en évidence la forte réactivité du **P3C-Sb**. Ce comportement est en plein accord avec la littérature [25] pour l'effet du contre-anion. À noter, que **DC1200** se comporte comme **P3C-P** (**Cf** $\sim 47\%$, **Figure 5A**; courbe 3).

Tableau 3 : Les conversions finales (**Cf**) de l'**EPOX** obtenues sous air, pour une irradiation avec différentes LED. Pour la LED à 405 nm (100 mW/cm^2) et la LED à 385 nm (25 mW/cm^2) les **Cf** sont donnés pour 800s d'irradiation, et pour la LED à 385 nm (500 mW/cm^2) les **Cf** sont donnés pour 200s d'irradiation.

Photoamorceurs	LED (385nm)		LED		
	$I = 25\text{mW/cm}^2$	$I = 500\text{mW/cm}^2$	405 nm	455nm	530nm
P3C-P (1 wt%)	47%	39%	50%	nd ^b	nd ^b
P3C-Sb (1 wt%)	55%	55%	69%	np ^a	np ^a
DC 1200 (1 wt%)	51%	nd ^b	47%	39%	42%
Iod (1 wt%)	np ^a	np ^a	np ^a	np ^a	np ^a

^aLa polymérisation n'a pas été observée (<5%). ^bLa polymérisation n'a pas été déterminée.

Par contre, pour une irradiation avec la LED à 385 nm, à une intensité faible (25 mW/cm^2), des **Cf** quasi similaires ont été obtenues pour **P3C-P**, **P3C-Sb** et **DC1200** (**Figure 5B**, **Tableau 3**), tandis que les sels à base de coumarine présentent des propriétés d'absorption plus élevées que le sel de ferrocénium à 385 nm.

L'ensemble de ces résultats démontre une capacité d'amorçage élevée des nouveaux systèmes proposés dans le cadre d'une faible intensité lumineuse. À l'opposé, pour une irradiation avec la LED à 385 nm, à une intensité très élevée (500 mW/cm^2), les vitesses de polymérisation (**Rp**) sont très intéressantes (**Figure 5C**), mais il n'y a pas de changement très significatif pour les conversions finales (**Cf**) avec les deux sels à base de coumarine (39% et 55%, pour **P3C-P** et **P3C-Sb**, respectivement). Des surfaces sèches au toucher pour les trois photoamorceurs utilisés ont été obtenues (quelque soit la source d'irradiation utilisée).

Un fort blanchiment du film polymère est noté en cours de la polymérisation. Ceci peut être très utile pour des applications nécessitant des revêtements ou polymères incolores.

De manière remarquable, le sel de ferrocénium **DC1200** peut également amorcer la polymérisation cationique pour une irradiation avec la LED bleue (455 nm) ou la LED verte (530 nm) (**Figure 6**). Ainsi, une forte capacité de **DC1200** à fonctionner sous différentes longueurs d'onde d'irradiation a été mise en évidence. Les conversions finales (**Cf**) diminuent (de 51% à 39-42 %) en fonction des longueurs d'onde d'irradiation utilisées selon cette série : 385 nm > 405 nm > 530 nm ~ 455 nm, ce qui est en plein accord avec les propriétés d'absorption de **DC1200**.

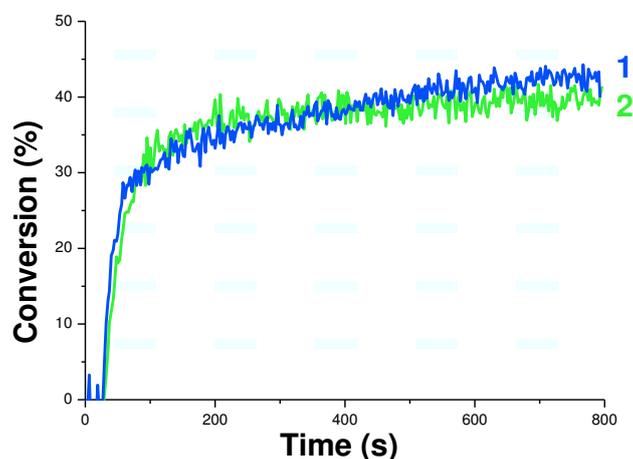


Figure 6 : Profils de photopolymérisation de l'EPOX sous air, en présence de **DC1200** (1 wt%) pour une irradiation avec: (1) la LED à 530 nm ($I = 60 \text{ mW/cm}^2$), et (2) la LED à 455 nm ($I = 80 \text{ mW/cm}^2$).

a. Effet de la concentration en photoamorceurs :

Afin de mieux évaluer la réactivité des sels proposés, l'effet de la concentration a été testé sous irradiation avec la LED à 405 nm (**Figure 7**).

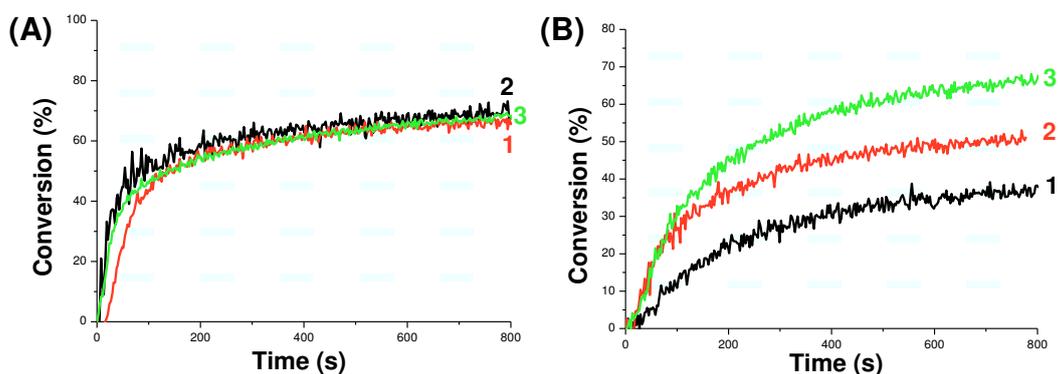


Figure 7 : Profils de photopolymérisation de l'EPOX sous air, pour une irradiation avec la LED à 405 nm en présence de: (A) **P3C-Sb** (1) 0.5 wt%, (2) 1 wt%, (3) 2 wt%; et (B) **P3C-P** (1) 0.5 wt%, (2) 1 wt%, (3) 2 wt%.

La **Figure 7A**, montre que le sel **P3C-Sb** semble être un photoamorceur efficace quelle que soit la concentration. Pour les trois différentes concentrations (0.5% wt, 1% wt, et 2% wt), la variation de conversion finale n'est pas significative ($\sim 2\%$), de même les vitesses de polymérisation sont quasi similaires. Par contre, un grand effet de la concentration a été observé pour **P3C-P** (**Figure 7B**). En utilisant $[\text{P3C-P}] = 1\%$ wt et 2% wt, la **Cf** augmente considérablement : **Cf** = 50% (**Figure 7B**, courbe 2) et **Cf** = 65% (**Figure 7B**, courbe 3), respectivement, au lieu de **Cf** = 37% pour $[\text{P3C-P}] = 0.5\%$ wt. En effet, l'augmentation de la concentration initiale permet d'atteindre des conversions élevées. Dans les deux cas, en raison de la quantité de la lumière absorbée, l'amélioration de la vitesse de la polymérisation est remarquable. Là encore, des surfaces sèches au toucher ont été obtenues.

b. La "dark" polymérisation :

Une "dark" polymérisation après une courte période d'irradiation se produit généralement dans les réactions de polymérisation cationique: la polymérisation continue alors que l'irradiation est arrêtée. Ce comportement est un avantage pour la polymérisation cationique par comparaison à la polymérisation radicalaire [1, 26].

Ce phénomène a été étudié ici pour les trois sels. Un tel processus n'est pas assez efficace ($< 5\%$) en présence de **DC1200** et **P3C-P** (**Figure 8A** et **Figure 8B**), pour une irradiation avec la LED à 385 nm ou la LED à 405 nm.

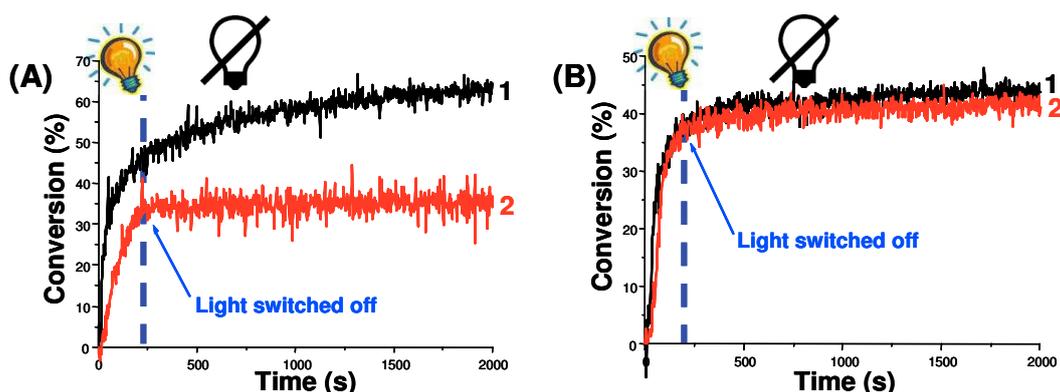


Figure 8 : Profils de photopolymérisation de l'EPOX sous air; (A) pour une irradiation avec la LED à 405 nm en présence de: (1) **P3C-Sb** (1% wt), (2) **P3C-P** (1% wt); et (B) en présence de **DC 1200** (1% wt) pour une irradiation avec (1) la LED à 385 nm, (2) la LED à 405 nm.

Au contraire, dans le cas de **P3C-Sb** (**Figure 8A**, courbe 1), le processus de "dark" polymérisation se produit, et la polymérisation continue après avoir stoppé l'irradiation (après 200s). Une augmentation de 18% de la conversion finale est atteinte dans l'obscurité (après 1800s de l'irradiation). L'efficacité de la "dark" polymérisation qui est un paramètre important pour la performance globale d'un système d'amorçage cationique diminue selon la série suivante **P3C-Sb** >> **DC1200** ~ **P3CP**. Ce meilleur comportement du **P3C-Sb** est également attribué à la plus faible nucléophilie de son contre-anion.

10.2. Photopolymérisation du monomère DVE-3 :

Les nouveaux sels d'iodonium proposés sont très polyvalents, car ils sont également capables d'amorcer la polymérisation du triéthylène-glycol-divinyl-éther (**DVE-3**).

La **Figure 9** montre que **P3C-P** permet de réaliser des excellents profils de polymérisation en laminé pour une irradiation avec la LED à 385 nm et la LED à 405 nm. Des vitesses de polymérisation très intéressantes ainsi que des conversions finales très élevées ont été observées ($C_f > 90\%$). Après 800s d'irradiation, une surface sèche au toucher a été obtenue. À noter que la polymérisation est légèrement plus rapide avec la LED à 385 nm que la LED à 405 nm, en raison de meilleures propriétés d'absorption du **P3C-P** à 385 nm.

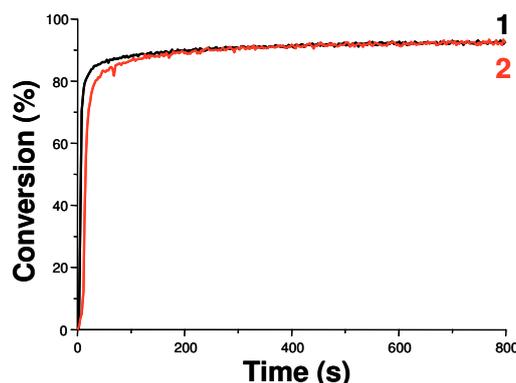


Figure 9 : Profils de photopolymérisation du **DVE-3** en laminé en présence de **P3C-P** (1% wt) pour une irradiation avec: (1) la LED à 385 nm, et (2) la LED à 405 nm.

Comme il est connu, par rapport à des monomères époxy les éthers vinyliques conduisent à des réactions de polymérisation plus rapides. Cela est également le cas ici pour le profil de polymérisation du **DVE-3** par rapport à celui de l'**EPOX**. Cette différence peut être attribuée à des meilleures constantes de vitesse de propagation des éthers vinyliques plutôt qu'à un effet spécifique du système photoamorceur [2].

10.3. Synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) :

Les nouveaux sels d'iodonium **P3C-P** et **P3C-Sb** ont montré une forte efficacité dans les réactions de polymérisations cationiques. Cependant, un réseau interpénétré de polymères peut être formé grâce à une polymérisation simultanée du mélange **TMPTA/EPOX** (50%/50% w/w) en laminé et pour une irradiation avec la LED à 405 nm.

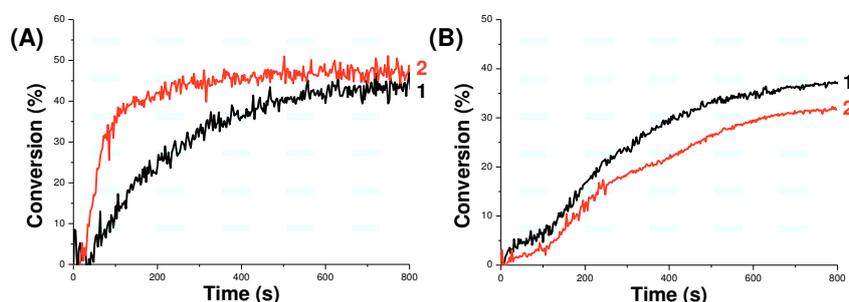


Figure 10 : Profils de photopolymérisation du mélange **TMPTA/EPOX** (50%/50% w/w) en laminé pour une irradiation avec la LED à 405 nm; en présence de : (1) **P3C-P** (1% wt) et (2) **P3C-Sb** (1% wt); (A) conversions de la fonction époxy et (B) conversions de la fonction acrylique.

Les conversions finales de l'EPOX (**Figure 10A**) et de TMPTA (**Figure 10B**) ne sont pas significativement affectées par le type du sel d'iodonium (**Tableau 4**). Des surfaces sèches au toucher ont été obtenues.

Tableau 4 : Conversions finales des fonctions époxys et acrylates à t = 800s en présence de **P3C-P** et **P3C-Sb** pour une irradiation avec la LED à 405 nm.

	P3C-P	P3C-Sb
EPOX	47%	44%
TMPTA	37%	32%

11. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, deux nouveaux sels d'iodonium ont été proposés pour des irradiations avec des LED violettes (385 nm et 405 nm). Par comparaison avec le sel d'iodonium commercial utilisé et reporté dans la littérature, les nouveaux sels proposés ont montré de meilleures performances. Ils peuvent fonctionner comme de photoamorceurs pour la polymérisation cationique par ouverture du cycle d'une résine époxy sous air. De plus, ils présentent également une efficacité similaire à celle d'un sel de ferrocénium. La photopolymérisation d'éthers vinyliques (**DVE-3**) a aussi été réalisée. Des réseaux interpénétrés de polymères peuvent également être synthétisés. Le comportement de ces sels comme des photoamorceurs mono-composants devraient être très intéressants pour une application pratique et ainsi l'utilisation d'un processus de photosensibilisation (qui est toujours délicat) deviendrait inutile.

D'autres sels d'iodonium utilisables comme photoamorceurs à hautes performances et fonctionnant sous des LED bleues ou vertes devraient être développés dans le futur.

RÉFÉRENCES

- 1) a) J.V. Crivello, Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**; b) K.D. Belfied, J.V. Crivello, Photoinitiated polymerization, ACS Symposium series: American Chemical Society, Washington, DC, USA, vol. 847, **2003**; c) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**; d) S. Davidson, Exploring the Science; Technology and Application of UV and EB Curing; SITA Technology Ltd.: London, UK, **1999**; e) N.S. Allen, Photochemistry and photophysics of polymer materials, USA: Wiley, **2010**
- 2) J.P. Fouassier, J. Lalevée, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- 3) a) Y. Yagci, Macromol. Symp. **2006**, 240, 93; b) M.U. Kahveci, A.G. Gilmaz, Y. Yagci, Handbook on Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials, N.S. Allen; Eds., Wiley, USA, **2010**, 421; c) Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro, Macromolecules, **2010**, 43, 624.
- 4) a) J.V. Crivello, in Dyes and Chromophores in Polymer Science, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley, London, **2015**; b) M. Sangermano, N. Razza, J.V. Crivello, Macromol. Mater. Eng, **2014**, 299, 775.
- 5) a) K.D. Jandt, R.W. Mills, Dent. Mater. **2013**, 29, 605; b) F. Robert, J. Karlicek, in UV-LED, Eds., C. Cordon, C. Miller, RadTech International, Bethesda, MD, **2013**; c) C. Rahiotis, K. Patsouri, N. Silikas, A. Kakaboura, J. Oral Sci. **2010**, 52, 187; d) D.L. Leonard, D.G. Charlton, H.W. Roberts, M.E. Cohen, J. Esthet. Restor. Dent. **2002**, 14, 286; e) R. Karsten, M. Beck, Radtech Report Winter, **2011**, 26.
- 6) a) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, Macromolecules, **1977**, 10, 1307; b) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1978**, 16, 2441; c) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1979**, 17, 977; d) A. Hartwing, A. Harder, A. Luhring, H. Schroder, Eur. Polym. J, **2001**, 37, 1449.
- 7) S.P. Pappas, in Photopolymerization and photoimaging Science and Technology, ed. N. S. Allen. Elsevier, London, **1989**, 55.
- 8) a) J.D. Cho, J.W. Hong, J. Appl. Polym. Sci. **2005**, 97, 1345; b) M. Sangermano, G. Malucelli, R. Bongiovanni, A. Priola, U. Annby, N. Rehnberg, Eur. Polym. J. **2002**, 38, 655.

- 9) a) Y. Yagci, A. Kornowski, W. Schnabel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 1987; b) S. Denizligil, Y. Yagci, C. McArdle, *Polymer*, **1995**, 36, 3093; c) S. Denizligil, R. Resul, Y. Yagci, C. McArdle, J.P. Fouassier, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1233; d) F. Kasapoglu, A. Onem, N. Bicak, Y. Yagci, *Polymer*, **2002**, 43, 2575; e) J.V. Crivello, S.Q. Kong, *Macromolecules*, **2000**, 33, 825; f) Z. Gomurashvili, J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1187; g) F. Kasapoglu, Y. Yagci, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 567; h) B. Aydogan, G.E. Gunbas, A. Durmus, L. Toppare, Y. Yagci, *Macromolecules*, **2009**, 43, 101; i) B. Aydogan, B. Gacal, A. Yildirim, N. Yonet, Y.Yuksel, Y. Yagci, in *Photochemistry and UV Curing*, J.P. Fouassier, Ed., Research Signpost, Trivandrum India, **2006**, 187; j) Y.Y. Durmaz, G. Yilmaz, M.A. Tasleden, B. Aydogan, B. Koz, Y. Yagci, in *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, J.P. Fouassier, X. Allonas, Eds., Research Signpost, Trivandrum India, **2010**, 7; k) G. Liu, X. Zhu, B. Xu, X. Qian, G. Song, J. Nie, *J. Appl Polym. Sci.* **2013**, 130, 3698; l) O.S. Taskin, I. Erel-Goktepe, M.A.A. Khan, S. Pispas, Y. Yagci, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **2014**, 285, 30; m) Y.Y. Durmaz, N. Moszner, Y. Yagci, *Macromolecules*, **2007**, 41, 6714; n) B. Aydogan, Y. Yagci, L. Toppare, S. Jockusch, N.J. Turro, *Macromolecules*, **2012**, 45, 7829; o) U. Bulut, G.E. Gunbas, L. Toppare, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 209; p) J.V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2009**, 46, 474; q) J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 866; r) R. Podsiadły, *J. Photochem. Photobiol. A.* **2009**, 208, 147; s) J.V. Crivello, in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Eds., Elsevier, Barking, UK, **1993**, 2, 435; t) N.P. Hacker, in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Eds., Elsevier, Barking, UK, **1993**, 2, 473.
- 10) a) S.P. Pappas, J.H. Jilek, *Photogr. Sci. Eng.* **1979**, 23, 140; b) J.L. Dektar, N.P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6004.
- 11) H. Mokbel, P. Xiao, C. Simonnet-Jégat, F. Dumur, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, 53, 981.
- 12) J.P. Fouassier, D. Burr, J.V. Crivello, *Macromol. Sci, Pure and Appl. Chem.* **1994**, 31, 677.
- 13) a) J. Ortyl, R. Popielarz, *Polymer*, **2012**, 57, 7; b) Polish Pat. Appl. P-393 501, **2010**; c) Polish Pat. Appl. P-395 515, **2011**.

- 14) A.F. Cunningham, V. Desobry, in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Eds., J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier, Barking UK, **1993**, 2, 323.
- 15) a) T. Wang, Z. Li, Y. Zhang, K. Hassan, X. Wang, *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 49, 613; b) T. Wang, B.S. Li, L.X. Zhang, *Polym. Int.* **2005**, 54, 1251; c) M. Li, Y. Chen, H. Zhang, T. Wang, *Prog. Org. Coat.* **2010**, 68, 234; d) T. Wang, J.W. Chen, Z.Q. Li, P.Y. Wan, J. *Photochem. Photobiol., A* **2007**, 187, 389; e) F. Lohse, H. Zweifel, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, 78, 62.
- 16) a) M.A. Tasdelen, M. Ciftci, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 1391; b) M.A. Tasdelen, M. Uygun, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 2036; c) S. Banerjee, E.B. Veale, C.M. Phelan, S.A. Murphy, G.M. Tocci, L.J. Gillespie, D.O. Frimannsson, J.M. Kelly, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1601; d) V.B. Bojinov, D.B. Simeonov, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 43; e) S. Noppakundilokrat, S. Suzuki, T. Urano, M. Miyagawa, S. Takahara, T. Yamaoka, *Polym. Adv. Technol.* **2002**, 13, 527; f) C. Coenjarts, O. Garcia, L. Llauger, J. Palfreyman, A.L. Vinette, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 620; g) V.B. Bojinov, I.K. Grabchev, *Dyes Pigm.* **2003**, 59, 277; h) S. Sharifi, H. Mirzadeh, M. Imani, F. Ziaee, M. Tajabadi, A. Jamshidi, M. Atai, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 1828.
- 17) P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 41, 32.
- 18) C. Dietlin, S. Schweizer, P. Xiao, J. Zhang, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 3895.
- 19) Q.Q. Zhu, W. Schnabel, *Polymer*, **1996**, 37, 4129.
- 20) C. Li, L. Luo, S. Wang, W. Huang, Q. Gong, Y. Yang, S. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 444.
- 21) M.A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, E. Contal, F. Dumur, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4454.
- 22) a) J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2010**, 43, 10191; b) P. Tordo, *Spin-trapping: recent developments and applications*; N.M. Atherton, M.J. Davies, B.C. Gilbert, Eds.; *Electron Spin Resonance 16*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., **1998**; c) H. Chandra, I.M.T. Davidson, M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1983**, 79, 2705; d) A. Alberti, R. Leardini, G.F. Pedulli, A. Tundo, G. Zanardi, *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, 113, 869.

- 23)** P.J. Barker, S.R. Stobart, P.R. West, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1986**, 127.
- 24)** a) R. Bowser and R. Stephen Davidson, J. Photochem. Photobiol., A, **1994**, 77, 269; b) M. Tanabe, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 11434; c) G. Tabbì, C. Cassino, G. Cavigiolio, D. Colangelo, A. Ghiglia, I. Viano, D. Osella, J. Med. Chem. **2002**, 45, 5786; d) N.S. Jeong, I. Manners, J. Organomet. Chem. **2008**, 693, 802.
- 25)** F. Castellanos, J.P. Fouassier, C. Priou, J. Cavezzan, J. Appl. Polym. Sci. **1996**, 60, 705.
- 26)** B. Golaz, V. Michaud, Y. Leterrier, J.A.E. Månson, Polymer, **2012**, 53, 2038.

CHAPITRE II : POLYMÉRISATION CATIONIQUE SOUS AIR D'UN MONOMÈRE ÉPOXY RENOUVELABLE : VERS LA «CHIMIE VERTE»

1. INTRODUCTION :

L'utilisation de produits naturels ou de monomères renouvelables est clairement devenue un sujet important dans la science des polymères (en particulier pour la fabrication des matières plastiques). Dans le domaine de la photopolymérisation, le développement des systèmes qui répondent à la demande de «chimie verte» avec une faible consommation d'énergie est un sujet de préoccupation [1,2]. Par exemple, la photopolymérisation cationique d'huiles végétales époxydées ou des produits naturels a déjà été étudiée [3-6]. En particulier, il a été démontré que les triglycérides peuvent être transformés en monomères époxy à partir d'huiles végétales par une modification chimique [3-6]. Les photopolymérisations associées ont cependant été réalisées sous irradiation UV.

D'une manière générale, les dérivés d'huiles végétales présentent des caractéristiques intéressantes telles que la polyvalence, la biodégradabilité, et le faible coût. Récemment, un système très intéressant basé sur **le curcumine** comme un agent de transfert d'électron pour la décomposition photosensibilisée d'un sel iodonium a été développé pour la polymérisation cationique de l'huile de soja époxydée ou l'huile de lin sous irradiation [7]. Récemment, Zhao et al. a développé des nouveaux systèmes à base de **curcumine** comme photoamorceurs multicolores pour la photopolymérisation radicalaire sous air, pour une irradiation dans l'UV ainsi que dans le visible avec l'utilisation de LED (bleu, vert, jaune, rouge..). **Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au développement d'un système photoamorceur sensible dans le visible à base de colorant naturel tel que le curcumine pour la polymérisation cationique sous air d'un monomère renouvelable en condition douce (LED).**

Le curcumine est un colorant naturel de couleur jaune-orange, provenant des rhizomes de curcuma longa. Le curcuma longa, un membre de la famille de la plante du gingembre, est largement cultivé en Inde et en Asie du sud-est. Il est utilisé comme épice pour donner la couleur jaune caractéristique et de la saveur aux plats. Au cours des dernières années, **le**

curcumin a été utilisé pour ses différentes activités pharmacologiques, ainsi que ses propriétés anticancéreuses, antitumorales, antioxydantes, et anti-inflammatoires [8-10]. De plus, il est caractérisé par son action photosensibilisante [11-13]. **Le curcumin** possède une large absorption dans le domaine du visible (entre 300 et 500 nm) qui est fortement dépendant du solvant et du pH en raison de la présence de groupes phénoliques [14,15]. Une importance particulière pour sa capacité de photosensibilisateur de sels d'onium est sa bande d'absorption intense à 420 nm avec un coefficient d'extinction molaire (ϵ) très important ($\epsilon = 55.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^1$). Il existe presque entièrement sous forme d'énol. Cela fournit un chromophore hautement conjugué responsable de l'absorption de ce composé vers les grandes longueurs d'onde. De manière aussi significative, il est caractérisé par la présence de deux groupes aromatiques riches en électron au niveau des deux extrémités de la chaîne conjuguée. Ces groupes sont attendus pour diminuer le potentiel d'oxydation de la molécule en facilitant l'élimination d'un électron au cours du processus de photosensibilisation par transfert d'électron. De manière intéressante, **le curcumin** est facilement disponible et relativement peu coûteux.

La spécificité remarquable de ce colorant naturel nous a incité à l'étudier en combinaison avec un sel de diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+ ou Iod) pour la polymérisation d'un monomère renouvelable tel que l'huile de soja époxydée (**ESO**) sous irradiation douce (lampe halogène ou LED à 405 nm).

La réactivité du système amorceur à base du **curcumin** a été mise en évidence par les expériences de photolyse stationnaire. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**RT-FTIR**).

2. COMPOSÉS ÉTUDIÉS :

Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma 1: le curcumin** (1,7-bis (4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-1,6-heptadiène-3,5-dione), et le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+ ou Iod). Ils ont été fournis par Sigma-Aldrich. L'huile de soja époxydée (**ESO**) a été fournie par Arkema, elle est utilisée comme monomère cationique.

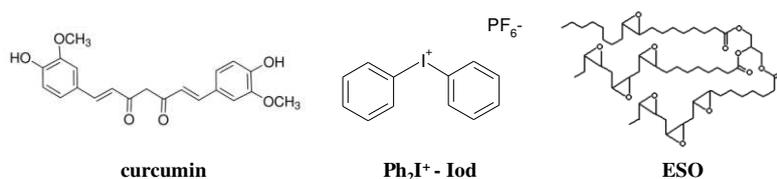


Schéma 1.

3. PROPRIÉTÉS PHOTOCIMIQUES ET PHOTOPHYSIQUES :

La **Figure 1** montre le spectre d'absorption UV-visible du **curcumin** dans l'acétonitrile. Il présente une forte absorption dans le domaine du visible avec une absorption maximale (λ_{\max}) à 418 nm. Cela permet un excellent recouvrement avec le spectre d'émission de la lampe halogène et de la LED à 405 nm. De plus, il est caractérisé par un coefficient d'extinction molaire très élevé ($\epsilon = 55\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), qui peut être attribué à une transition $\pi\text{-}\pi^*$ [12].

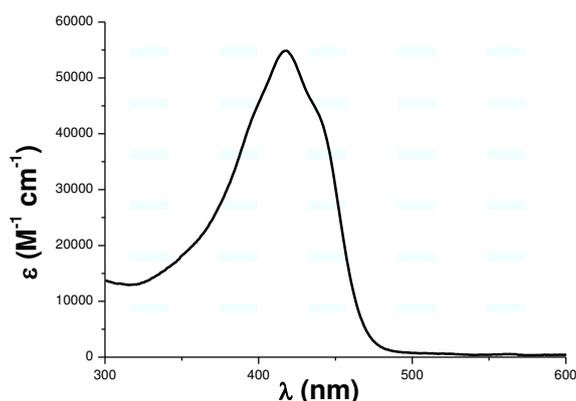


Figure 1 : Spectre d'absorption UV-visible du **curcumin** dans l'acétonitrile.

Après absorption de la lumière, l'émission de fluorescence du **curcumin** peut être observée. La durée de vie de l'état excité singulet est courte ($\tau_0 = 376\text{-}695\text{ ps}$), et le rendement quantique de fluorescence est faible ($\phi_f = 0.1$), comme cela est déjà reporté dans [12]. En présence d'un sel d'iodonium, la fluorescence du **curcumin** est désactivée et un processus de transfert d'électron peut avoir lieu. Dans la **Figure 2** est représentée la courbe typique de l'équation de **Stern-Volmer** (Éq 1) pour la désactivation de fluorescence du **curcumin** à 510 nm en fonction de la concentration du sel d'iodonium (**Figure 2A**). La corrélation linéaire

(Figure 2B) est en accord avec un mécanisme de photosensibilisation selon un processus de transfert d'électron entre le ¹curcumin/Iod.

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [Q] \quad (\text{Éq 1})$$

Avec, I_0 et I les intensités de fluorescence observées en absence et en présence, respectivement, du quencheur (Ph_2I^+); $[Q]$ est la concentration en quencheur (le quencheur utilisé dans notre travail est le sel d'iodonium Ph_2I^+) et K_{sv} est la constante globale de désactivation du traitement Stern-Volmer ($K_{sv} = k_q\tau_0$).

Dans notre étude, $K_{sv} = k_q\tau_0 = 67.7 \text{ M}^{-1}$ pour le **curcumin**. La constante de désactivation de fluorescence du **curcumin** par le sel d'iodonium a pu être calculée. L'interaction ¹curcumin/Iod présente donc une constante de quenching élevée $k_q > 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur élevée met bien en évidence la forte efficacité du **curcumin** dans les réactions de polymérisation, mais indique aussi que les processus sont contrôlés par la diffusion.

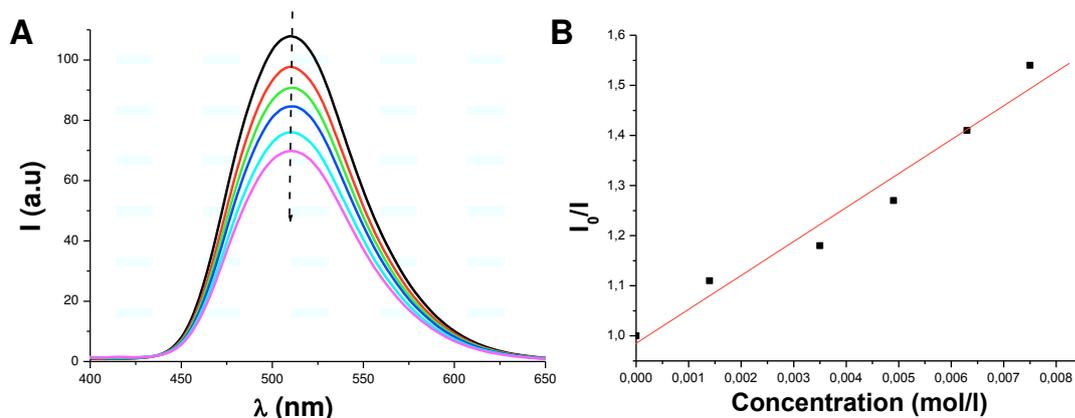


Figure 2 : (A) Quenching de fluorescence du système **curcumin**/ Ph_2I^+ dans l'acétonitrile et (B) Traitement de Stern-Volmer en fonction de la concentration du Ph_2I^+ ; I_0 est l'intensité de fluorescence en absence de Ph_2I^+ et I est l'intensité de fluorescence en présence de Ph_2I^+ .

De plus, la variation d'enthalpie libre (ΔG_{et}) pour le processus de transfert d'électron entre le **curcumin** à l'état excité singulet et l'Iod peut être calculée à partir de l'équation classique de **Rehm-Weller** (Éq 2) [16]:

$$\Delta G = E_{ox} - E_{red} - E_S + C \quad (\text{Éq 2})$$

Avec, E_{ox} : le potentiel d'oxydation du donneur d'électron ($E_{ox(curcumine)} = 0.55 \text{ V}$ [10]), E_{red} : le potentiel de réduction de l'accepteur d'électron ($E_{red(Iod)} = -0.2 \text{ V}$ [17]), E_s : l'énergie de l'état excité singulet du **curcumin** ($E_s = 2.69 \text{ eV}$, calculée à partir du spectre UV-visible et le spectre de fluorescence du **curcumin**), et C : l'énergie d'interaction électrostatique de la paire d'ions initialement formés; C est généralement considéré comme négligeable dans les solvants polaires.

La valeur négative de la variation d'enthalpie libre pour le système ¹**curcumin**/Iod ($\Delta G_{et} = -1.94 \text{ eV}$) pour une réaction de transfert d'électron assure un processus très favorable.

De manière intéressante, le **curcumin** dans son état excité singulet évolue par croisement intersystème vers un état excité triplet ($\phi_{isc} \sim 0,11$) [11]. La réactivité du système **curcumin**/Iod au travers d'une voie triplet ne peut pas être écartée car le processus de transfert d'électron est aussi énergétiquement favorable ($\Delta G_{et} = -1.23 < 0$ [18]).

Afin de mettre en évidence la réactivité photochimique du **curcumin**, une expérience de photolyse du système **curcumin**/Iod a été réalisée dans l'acétonitrile (Figure 3). La bande d'absorption à 418 nm (Figure 3A) a diminué rapidement au bout de 40s d'irradiation avec la lampe halogène. Cela peut s'expliquer par le fait que le **curcumin** a photosensibilisé la décomposition du sel d'iodonium. De plus, une augmentation de la bande d'absorption à 350 nm avec l'apparition d'un point isobestique a été observée. Cela est probablement attribué à la formation d'un radical cation (voir le mécanisme après).

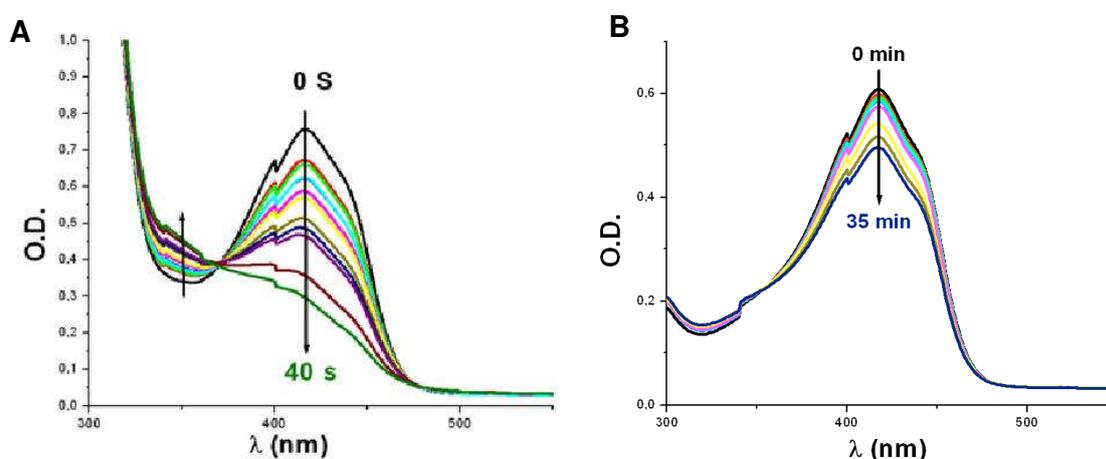


Figure 3 : Photolyse du (A) **curcumin**/Ph₂I⁺ et (B) **curcumin** seul dans l'acétonitrile; sous air; pour une irradiation avec la lampe halogène; [Ph₂I⁺] = 0.02 M.

Un blanchiment de la solution a été observé après 40s irradiation, cela montre bien la forte réactivité du système **curcumin**/Iod. Cet excellent comportement du système amorceur lui confère un bon potentiel pour une utilisation dans la fabrication de matériaux incolores.

À noter, que pour le **curcumin** seul dans l'acétonitrile, la photolyse est très lente pour 35 min irradiation (**Figure 3B**). Cela met bien en évidence la forte interaction entre le **curcumin** et l'Iod.

4. EFFICACITÉ DU SYSTÈME CURCUMIN/IOD POUR LA RÉACTION DE POLYMÉRISATION CATIONIQUE :

En raison de sa large absorption vers des grandes longueurs d'onde et sa faible toxicité, il existe deux propriétés supplémentaires du **curcumin** qui le rend idéal comme un photosensibilisateur pour le sel d'iodonium.

Tout d'abord, le **curcumin** est un colorant légèrement acide qui ne possède pas de groupe neutre ou basique qui peuvent retarder ou inhiber la photopolymérisation cationique. Deuxièmement, le **curcumin** est très soluble dans une large gamme de solvants polaires et non polaires ainsi que dans les monomères.

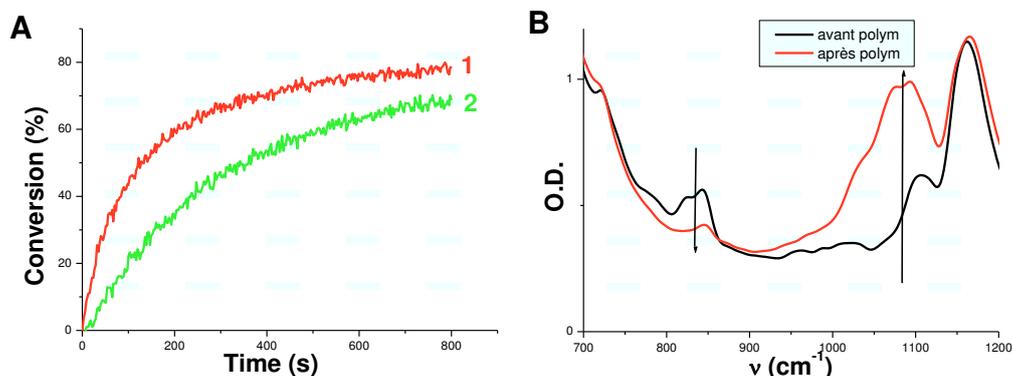


Figure 4 : (A) Cinétiques de polymérisation sous air de **ESO** en présence du **curcumin**/ Ph_2I^+ (1%/2% w/w) pour une irradiation avec: (1) la LED à 405 nm et (2) la lampe halogène; (B) Spectres IR enregistrés au cours de la photopolymérisation sous air de **ESO** en présence du **curcumin**/ Ph_2I^+ pour $t=800\text{s}$ irradiation avec la LED à 405 nm.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du **curcumin** comme un *photosensibilisateur pour la polymérisation cationique d'un monomère renouvelable*. Un tel comportement de photosensibilisation du **curcumin** a déjà été reporté par Crivello et al. pour la polymérisation cationique [7].

Lors de l'utilisation du sel d'iodonium seul, il n'y a pas de polymérisation observée pour une irradiation avec la lampe halogène, ainsi que pour une irradiation avec la LED à 405 nm.

De manière intéressante, lors de l'utilisation d'un système à deux composants **curcumin**/Iod, des conversions finales (**Cf**) élevées sous air ont été atteintes ; **Cf** ~ 65% pour une irradiation avec la lampe halogène, et ~ 80% pour une irradiation avec la LED à 405 nm (**Figure 4A**). L'excellent profil de polymérisation pour une irradiation avec la LED à 405 nm s'explique par l'intensité élevée de la LED par rapport à la lampe halogène ($I \sim 110 \text{ mW/cm}^2$ et $\sim 12 \text{ mW/cm}^2$ pour la LED à 405 nm et la lampe halogène, respectivement). La comparaison de la conversion finale et de la vitesse de polymérisation du système **curcumin**/Iod à un amorceur bien connu pour la polymérisation cationique telle que l'Iod met bien en évidence le rôle du **curcumin** comme photosensibilisateur. Des surfaces sèches au toucher ont été obtenues.

Une diminution remarquable de la bande à 800 cm^{-1} montre la consommation du monomère **ESO**. Cette diminution est accompagnée d'une forte augmentation de la bande à 1080 cm^{-1} qui caractérise la formation du réseau polyéther (**Figure 4B**).

5. MÉCANISMES RÉACTIONNELS :

Les mécanismes réactionnels retenus pour le système **curcumin**/Iod ont été mis en évidence d'après l'étude des propriétés photochimiques. Cependant, après irradiation lumineuse, le **curcumin** passe de l'état fondamental à un état excité singulet ou triplet ($r1$). Il a été montré précédemment que cet état excité peut sensibiliser la décomposition du sel d'Iod par un processus de transfert d'électron ($r2a$). Ce processus est favorable de part les propriétés redox du **curcumin** ($\Delta G < 0$) et la valeur élevée de la constante de quenching.



La décomposition du sel d'Iod conduit à la formation de radicaux phényles par une coupure homolytique (r2b). Ces derniers ont été déjà observés pour un tel système grâce à la technique de résonance paramagnétique électronique (**RPE**) pour des travaux reportés dans la littérature [19].

La formation des radicaux phényles est très utile car i) ces espèces peuvent facilement réagir avec le monomère (r3) par arrachement d'hydrogène, ii) les radicaux Ph-ESO[•] alors formés peuvent être oxydés (r4) en cations Ph-ESO⁺ qui peuvent être considérés comme des excellentes structures d'amorçage de polymérisation.

6. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, un système photoamorceur à deux composants **curcumin**/Ph₂I⁺ est proposé pour l'amorçage de la polymérisation cationique d'une huile de soja époxydée (**ESO**) comme monomère renouvelable. Une excellente efficacité est trouvée sous exposition lumineuse douce (lampe halogène et LED à 405 nm). Ce système présente, une excellente performance par rapport au photoamorceur cationique déjà connu dans la littérature ; le sel d'iodonium. L'intérêt de l'approche proposée est la possibilité d'utiliser le **curcumin** comme un photosensibilisateur efficace pour le sel d'Iod. Le **curcumin** est particulièrement attrayant du fait de ses propriétés d'absorption importante dans le visible (300 nm - 500 nm). Le développement d'autres systèmes construits sur des produits naturels reste un sujet important pour le futur.

RÉFÉRENCES

- 1) a) J.V. Crivello, Photoinitiators for Free Radical; Cationic and Anionic Photopolymerization, 2nd ed; Bradley, G., Ed; New York, **1998**; c) J.P. Fouassier, Photoinitiation; photopolymerization; photocuring: Fundamental and Applications, Munich: Hanser, **1995**.
- 2) M.A. Tehfe, J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2009**, 42, 8669.
- 3) J.V. Crivello, R. Nayaran, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 692.
- 4) S. Chakrapany, J.V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1998**, 35, 691.
- 5) R.A. Ortiz, D.P. Lopez, M. de Lourdes Guillen Cisneros, J.C.R. Valverde, J.V. Crivello, *Polymer*, **2005**, 46, 1535.
- 6) J.V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2009**, 46, 474
- 7) J.V. Crivello, U. Bulut, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 5217.
- 8) R. K. Maheshwari, A.K. Singh, J. Gaddipati, R.C. Srimal, *Life Sci.* **2006**, 78, 2081.
- 9) P. Anand, A.B. Kunnumakkara, R.A. Newman, B.B. Aggarwal, *Mol. Pharmaceutics.* **2007**, 4, 807.
- 10) C. Chen, H. Xue, S. Mu, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 713, 22.
- 11) S.M. Khopde, K. Indira Priyadarsini, D.K. Palit, T. Mukherjee, *Photochem. Photobiol.* **2000**, 72, 625.
- 12) K.I. Priyadarsini, *J. Photochem. Photobiol., C.* **2009**, 10, 81.
- 13) H.J. Kim, D.J. Kim, S.N. Karthick, K.V. Hemalatha, C.J. Raj, S. ok, Y. Choe, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 8320.
- 14) B. Mishra, K.I. Priyadarsini, M.K. Bhide, R.M. Kadam, H. Mohan, *Free Radic. Res.* **2004**, 38, 355.
- 15) F. Zsila, Z. Bikadi, M. Simonyi, *Tetrahedron: Assymmetry*, **2003**, 14, 2433.
- 16) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259.
- 17) J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- 18) A.A. Gorman, I. Hamblett, V.S. Srinivasan, P.D. Wood, *Photochem. Photobiol.* **1994**, 59, 389.
- 19) J. Zhao, J. Lalevée, H. Lu, R. MacQueen, S.H. Kable, T.W. Schmidt, M.H. Stenzel, P. Xiao, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 5053.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'une recherche portant sur l'efficacité de nouvelles familles d'amorceurs. De nouveaux systèmes photoamorceurs à deux composants (**PA/Ph₂I⁺**) ou à trois composants (**PA/Ph₂I⁺/additif**) pour la photopolymérisation radicalaire (**FRP**) et/ou la photopolymérisation cationique (**CP**) ont pu être proposés. Ainsi, un procédé original portant sur la combinaison de la photopolymérisation radicalaire et la photopolymérisation cationique en une seule étape a été examiné. Cette approche a fait appel à la synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (**RIP**) comportant les propriétés spécifiques de chaque polymère. Les mécanismes mis en jeu ont été décrits.

En particulier, nous nous sommes intéressés à des systèmes absorbant fortement dans le visible et permettant l'utilisation de lampes non nocives et à faible consommation énergétique. Les efforts ont été consacrés au développement de nouveaux composés avec de nouvelles structures chimiques et d'excellentes propriétés d'absorption de lumière. À ce titre, les diodes électroluminescentes (**LED**) avec leur faible consommation d'énergie, leur faible dégagement de chaleur, leurs spectres correctement centrés, leur durée de vie quasi illimitée et leurs ergonomies avantageuses en font des outils actuels pour une photopolymérisation dans le domaine du visible. La performance de **LED** comme sources d'irradiation ouvre de nouvelles voies d'application.

Des systèmes de photopolymérisation radicalaire et cationique construits sur l'utilisation de colorants comme photoamorceurs ont pu être mis au point dans le cadre de cette thèse. La possibilité d'utiliser des colorants présentant un caractère push-pull, ou des colorants étant caractérisés par une structure polyène ou une structure polyaromatique a pu être considérée. Des meilleures performances ont été atteintes dans des conditions d'irradiation douce. Ce travail a été poursuivi par des structures à base de xanthène sensible dans le domaine proche visible.

En particulier, ce travail a permis d'étudier de nouveaux systèmes photoamorceurs à base de structures minérales pour la photopolymérisation radicalaire et la photopolymérisation cationique. Ces nouvelles classes de molécules telles que les polyoxométallates et les pérovskites semblent avoir de grandes potentialités. Ils sont bien connus dans la littérature

pour des applications photocatalytiques et photovoltaïques, respectivement. Elles devraient encore progresser afin d'améliorer la performance des procédés de polymérisation.

Ainsi, la possibilité de sensibiliser la polymérisation cationique a pu être démontrée. L'idée de base a été de proposer de nouveaux sels d'iodonium à base de coumarine comme photoamorceurs cationiques spécifiques sous irradiation visible en utilisant des **LED**. Des performances souvent meilleures que celles obtenues avec les références actuelles du domaine ont été atteintes.

Dans le cadre d'une chimie verte, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de produits biosourcés. Cela a été réalisé par l'utilisation d'un colorant naturel comme photoamorceur (le curcumin) pour la polymérisation cationique sous air d'un monomère époxy renouvelable (huile de soja époxydée **ESO**) sous irradiation douce. La particularité de ce travail se traduit par le fait que le curcumin peut être utilisé comme un photosensibilisateur cationique. Une excellente efficacité a été notée. Les applications semblent être prometteuses.

Cette étude a conduit à des avancées certaines dans le domaine de la photopolymérisation. Cependant, des améliorations et de multiples ouvertures restent encore à explorer. Le même concept peut être étendu à de nouveaux systèmes possédant des absorptions plus intenses dans le visible en vue de développer de systèmes pour une polymérisation plus respectueuse de l'environnement.

Les résultats prometteurs obtenus dans ce manuscrit sont le fruit d'un travail passionné mais surtout de multiples collaborations avec différentes équipes (Dr. Didier Gimes – Marseille, Dr. Frédéric Dumur – Marseille, Dr. Lei Zhang – USA, Dr. Cyril Poriel – Rennes, Dr. Christophe Detrembleur – Liège, Dr. Corine Simonnet-Jégat – Versailles, Dr. Joanna Ortyl – Pologne).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER :

1.1. Généralités :

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser les groupements fonctionnels présents dans les molécules organiques. Le domaine de rayonnement infrarouge ou proche infrarouge correspond à la différence d'énergie entre deux états vibrationnels d'une molécule. La spectroscopie IR est bien adaptée à l'étude des réactions de polymérisation ou photopolymérisation, puisque l'on observe essentiellement des réactions sur des doubles liaisons, ouvertures de cycles.... Le spectre de vibration de la molécule se voit donc modifié (**Figure 1**).

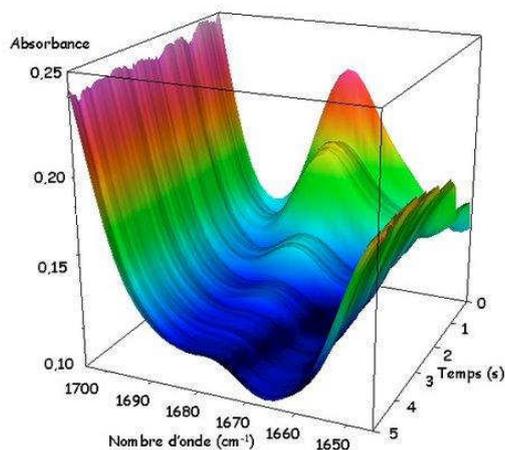


Figure 1 : Suivi par RT-FTIR de la disparition de la bande 1650-1700 cm^{-1} .

La spectroscopie à Transformée de Fourier repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson qui module le rayonnement IR d'analyse. Par démodulation du signal reçu, on obtient un spectre IR de l'échantillon en un temps très court, permettant de suivre une réaction avec une bonne résolution temporelle (< sec) particulièrement bien adaptée à la réaction de polymérisation.

1.2. Principe et dispositif expérimental :

Le principe de la **RT-FTIR** consiste à exposer l'échantillon simultanément à un rayonnement UV-Visible qui induit la polymérisation et à un faisceau d'analyse IR (**Figure 2**). La décroissance de l'absorption IR relative à la fonction acrylate réactive des monomères (qui traduit l'avancement de la polymérisation) peut ainsi être suivie en continu (**Figure 1**).

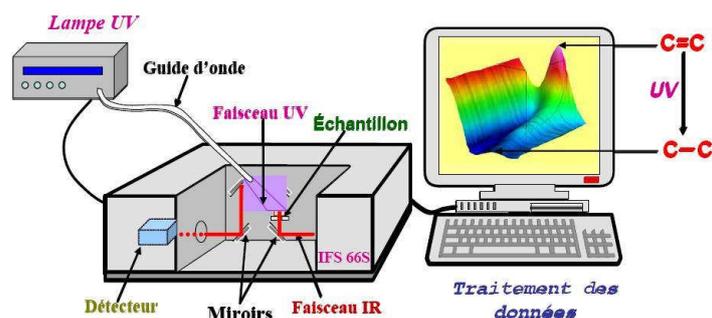


Figure 2 : Montage expérimental.

L'analyse par spectroscopie IR quantitative repose sur la loi de Beer-Lambert relative à l'absorption lumineuse.

Le dispositif expérimental est composé du spectromètre et des sources d'irradiation :

- ➔ Le spectromètre infra rouge Nexus 870 (Nicolet) qui permet en mode rapide d'enregistrer en moyenne 5 spectres par seconde, soit une résolution temporelle de 0,2 s.
- ➔ Les sources d'irradiation sont :
 - deux sources visibles polychromatiques : une lampe Xénon (Xe) (**Figure 3**) (L8253 Hamamatsu) et une lampe fluorescente,
 - des diodes laser qui sont des sources visibles monochromatiques (diode 405, 457, 473, 532, 635 nm) (**Figure 4**),
 - des différentes LED (385 nm, 405 nm, 455 nm, 530 nm ...)
 - la source UV est une lampe Xénon-Mercure (Xe-Hg) (L8252 Hamamatsu) dont le spectre d'émission s'étend de 250 à 450 nm (**Figure 5**).

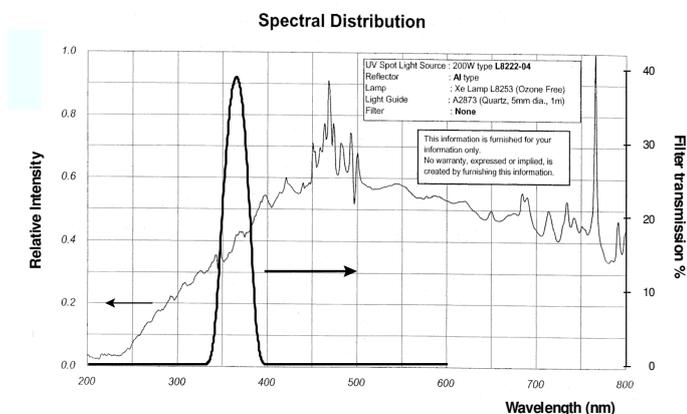


Figure 3: Spectre d'émission d'une lampe Xe.

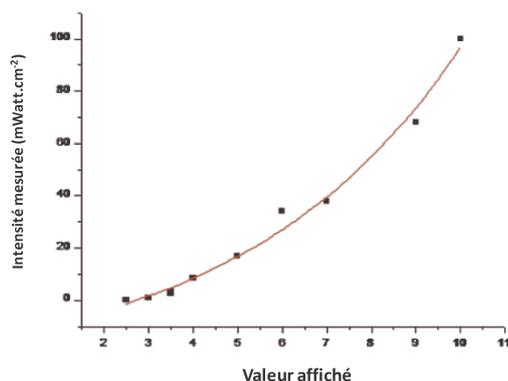


Figure 4: Variation d'intensité de la diode en fonction de différentes valeurs affichées sur le contrôleur d'intensité.

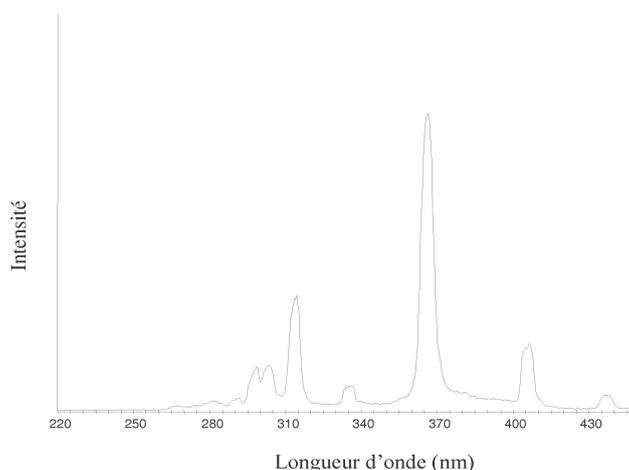


Figure 5: Spectres d'émission de la lampe Hg-Xe.

1.3. Préparation des formulations :

a. Polymérisation en laminé :

La résine est appliquée entre deux films de polypropylène espacés par un anneau de téflon de 25 μm d'épaisseur dans le cas de monomères fluides (**HDDA**, **MMA**...). Pour les monomères relativement ou peu visqueux (**Ebecryl 605**, **TMPTA**, **EPT.**), le contrôle de l'épaisseur entre les deux films est réalisé par la mesure de l'absorbance de la bande IR étudiée (selon la loi de Berr-Lambert, l'épaisseur de deux échantillons sera la même lorsque les densités optiques sont équivalentes).

On recouvre les deux films de polypropylène par deux pastilles en **BaF₂** (**Figure 6**). Ce montage diminue considérablement la diffusion de l'oxygène atmosphérique dans le monomère pendant la polymérisation. **En effet, l'oxygène initialement présent sera**

rapidement consommé par le système photoamorceur en donnant une petite période d'inhibition et n'entrera plus en compte par la suite lors de la cinétique de polymérisation.

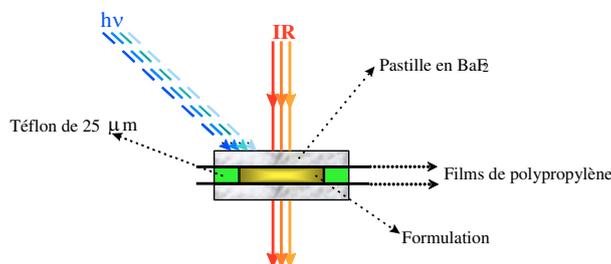


Figure 6: Montage en laminié.

b. Polymérisation sous air :

La résine a été appliquée directement sur une pastille en BaF_2 comme le montre le **Figure 7**. Ce montage permet de voir si on a (ou non) un effet de l'oxygène sur le mécanisme de polymérisation en comparant les résultats avec ceux obtenus en laminié. Le réglage de l'épaisseur de la formulation a été réalisé par spectre IR.

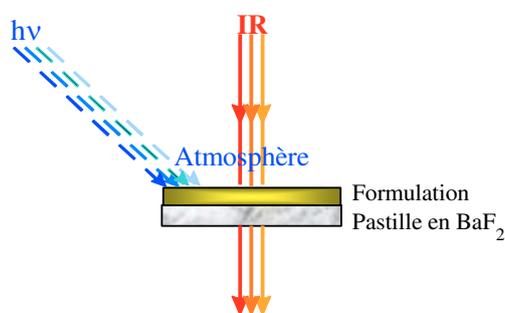


Figure 7: Montage sous air.

c. Grandeurs caractéristiques :

Le résultat de l'expérience est une surface 3D (**Figure 1**) représentant l'absorbance en fonction de deux paramètres, le nombre d'onde et le temps. On peut extraire, soit un spectre à un temps donné, soit l'évolution temporelle de l'absorbance pour un nombre d'onde donné.

Les systèmes à base de monomères acryliques présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans l'IR, en particulier à 810 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} (pour l'**Ebecryl 605**) ou jusqu'à 1650 cm^{-1} pour le **TMPTA** et l'**EPT**. Dans cette étude, seuls les pics à 1635 cm^{-1} et à

1650 cm^{-1} ont été retenus. D'autres bandes caractéristiques sont observées en fonction du monomère utilisé.

Il est donc possible d'obtenir un profil de polymérisation de monomères acryliques en suivant l'évolution du taux de conversion au cours du temps (**Figure 8**).

Ce taux de conversion étant directement relié à la diminution des bandes d'absorption IR, il se calcule d'après l'équation suivante :

$$\Phi_c(t) = \frac{A_{1635}^0 - A_{1635}^t}{A_{1635}^0} \times 100$$

A^0 et A^t représentent l'aire des bandes d'absorption IR à 1635 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} avant et après irradiation au temps (t).

A partir de cette courbe de conversion, il est possible de déterminer les paramètres suivants :

- La période d'induction de la polymérisation due à la présence d'inhibiteurs (oxygène, stabilisants,....).
- La vitesse de polymérisation (R_p) que l'on égale à la tangente à la courbe donnant le taux de conversion en fonction du temps dans les premiers instants de la réaction (**Figure 8**).

$$R_p (\text{mol.l.s}^{-1}) = \frac{[M_0]}{t_2 - t_1} \times \frac{A_{1635}^{t_1} - A_{1635}^{t_2}}{A_{1635}^0} = [M_0] \times \frac{\Phi_c(t_2) - \Phi_c(t_1)}{(t_2 - t_1) * 100}$$

$[M_0]$ est la concentration initiale en doubles liaisons acryliques. Le R_p est calculé dans les premiers instants de la polymérisation.

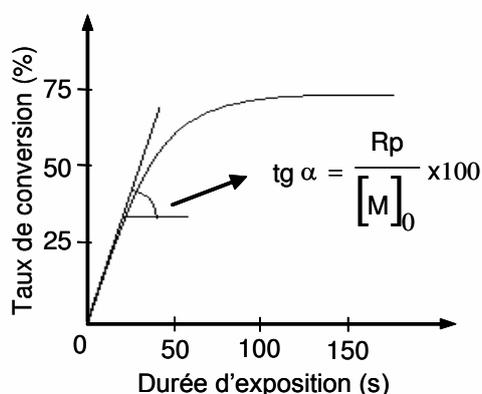


Figure 8: Méthode de détermination de la vitesse de polymérisation.

2. PHOTOLYSE LASER ÉCLAIR :

Le montage expérimental de photolyse laser éclair (**LFP** selon le terme anglo-saxon : Laser Flash Photolysis) ou encore spectrométrie d'absorption transitoire, représenté **Figure 9**, est constitué d'une source d'excitation laser impulsionnelle et d'un faisceau d'analyse se croisant à angle droit. Ce dispositif permet d'acquérir des informations spectrales et temporelles sur les intermédiaires réactionnels d'une réaction photochimique.

La source d'excitation est un laser Nd:Yag (Continuum Minilite II) ayant une durée d'impulsion autour de 7 ns et une énergie de 8 mJ par impulsion. La partie détection, ou spectromètre d'absorption transitoire, a été acquis auprès de la société Luzchem (Canada). Cet appareil (LFP-111) bénéficie du savoir faire dans le domaine de la LFP de Juan (Tito) C. Scaiano (Canada Research Chair in Applied Photochemistry, Université d'Ottawa).

Ce spectromètre est composé d'une lampe Xénon céramique comme lumière d'analyse, d'un monochromateur permettant de choisir la longueur d'onde d'observation des transitoires et d'un photomultiplicateur comme détecteur. Le signal est digitalisé au travers d'un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 3000 – 300 MHz). L'ensemble du système est synchronisé par un ordinateur PC servant aussi à traiter les courbes expérimentales à l'aide du logiciel fourni par le constructeur.

La réponse de l'appareil est autour de 7 ns. Les cellules utilisées sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Le barbotage par de l'azote permet de diminuer la présence de l'oxygène (O_2) dans les solutions à analyser. Les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique.

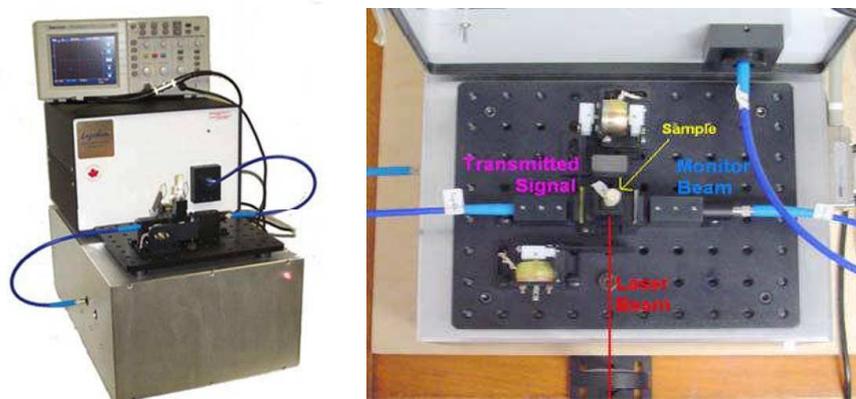


Figure 9 : *L'absorption transitoire nanoseconde.*

3. RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE :

3.1. Principe :

La résonance de spin électronique (RSE) ou RPE (Résonance Paramagnétique Électronique), est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe des espèces magnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un électron non apparié (appelé aussi électron célibataire) sur la couche de valence.

Son principe repose sur l'**effet Zeeman** : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S g \mu_B H$, où g est le facteur de Landé lorsqu'il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par le facteur g , et μ_B (qui est parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action de la composante magnétique d'un rayonnement électromagnétique d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν (fréquence dans le domaine des micro-ondes, GHz), un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les deux niveaux de spin, c'est-à-dire $g\mu_B H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H$$

Avec

- g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou facteur g en général;
- μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$);
- H = valeur du champ magnétique à la condition de résonance;
- h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$);
- ν = fréquence du champ micro-onde;
- E_f = énergie de l'état final;
- E_i = énergie de l'état initial.

D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_S = \pm 1$. Les autres transitions sont généralement interdites, sauf s'il y a un mélange entre les niveaux.

La RPE concerne toutes les molécules ou les ions possédant au moins un électron non apparié tels que les radicaux libres formés par rupture d'une liaison covalente, par arrachement ou addition d'un électron... La RPE a de nombreuses applications aussi bien en chimie qu'en biologie et en physique du solide.

La RPE est la méthode la plus spécifique de caractérisation des radicaux libres transitoires intervenant dans une multitude de réactions chimiques parmi lesquelles figurent l'oxydation, la combustion, la photolyse et la radiolyse, les réactions de polymérisation, la réticulation des polymères ou leur dégradation.

Une description plus détaillée des fondements de la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) est donnée dans la référence¹.

3.2. Dispositif expérimental :

Deux spectromètres sont disponibles au sein de l'équipe, le MS400 (Magnetech) de type « benchtop spectrometer » et l'EMX Plus (Bruker) de type instrument modulaire et évolutif.

Un **spectromètre RPE** doit pouvoir générer un champ magnétique stabilisé, une onde électromagnétique ainsi que de détecter l'énergie absorbée par l'échantillon (**Schéma 1** et **Figure 10**). Pour des raisons techniques, il est difficile de faire varier la fréquence d'un rayonnement micro-onde. C'est pourquoi en RPE, l'on travaille à fréquence fixe tout en faisant varier l'amplitude du champ magnétique (électro-aimant D).

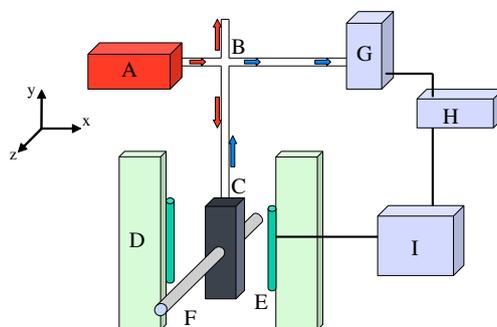


Schéma 1: Principe d'un spectromètre RPE.

¹ Bertrand P., « Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique : Fondements », EDP Sciences - Collection : Grenoble Sciences, 2010.

Un spectrophotomètre RPE est tout d'abord composé d'une **source d'onde électromagnétique** ou **klystron (A)**, émettant un rayonnement micro-ondes autour de 9 GHz (bande X). L'onde est ensuite envoyée dans un **pont micro-onde (B)** de type « T magique ». Il permet, avec une seule connexion, de relier le générateur, « l'absorbeur » et le détecteur de micro-ondes. Les micro-ondes sont alors envoyées dans la **cavité résonnante** ou **cavité RPE (C)** où est placé **le tube contenant l'échantillon (F)**.

La cavité résonnante est constituée d'un matériau très conducteur permettant de stocker un maximum d'énergie issue de la source micro-onde. Les principales pertes d'énergie sont dues à l'absorption des micro-ondes par l'échantillon. C'est pourquoi on évitera l'utilisation d'un solvant polaire ayant une constante diélectrique élevée qui absorbera fortement les micro-ondes et empêchera la stabilisation de la cavité résonnante. Il est alors nécessaire de réduire fortement le volume de l'échantillon, notamment avec l'utilisation d'un capillaire. Il en est de même pour un échantillon polaire (conducteur). Le grand inconvénient de cette solution a pour effet de diminuer la quantité d'espèce paramagnétique, de facto l'amplitude du signal.

Le champ magnétique est généré par un **aimant (D)**, et peut atteindre une valeur maximale de 6000 Gauss.

L'onde électromagnétique ayant séjournée dans la cavité RPE, est analysée en sortie par le **détecteur (G)** et amplifiée par l'**amplificateur (H)**. Le **modulateur (I)** permet de faire le lien entre le signal de sortie et la modulation du champ en contrôlant les bobines (E).

La **Figure 10** est la photographie d'un des instruments utilisé pour les travaux de thèse, le MS 400 de Magnostech. Les spectres expérimentaux sont ensuite analysés et simulés à l'aide du logiciel WinSim (National Institute of Environmental Health Sciences).

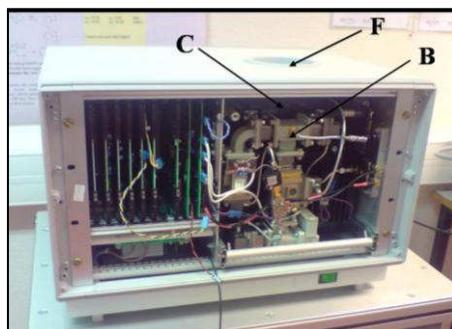


Figure 10 : Photo de la RPE MS 400 (sans capot) au laboratoire.

3.3. Capture et détection de radicaux : le mode "Spin Trapping" :

a. Principe :

La technique de spin-trapping doit son origine à une série de publications de la fin des années 1960 où plusieurs laboratoires ont décrit l'addition de radicaux sur des nitrones et des nitrosoalcanes ². La découverte majeure était l'obtention d'un adduit radicalaire dont la durée de vie était bien plus importante que le radical d'origine. Au même moment, la recherche sur les radicaux en biologie prenait un grand intérêt (ex : détection de l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$), mais se heurte au manque d'une méthode adéquate. Le spin-trapping est donc né de cette association et s'est tout d'abord fortement développé en biologie, puis dans le domaine de la chimie et de la physique. Le principe de cette méthode réside dans la réaction entre le radical étudié et une nitronne (ou un nitrosoalcanes) formant un adduit paramagnétique stable pouvant être caractérisé par RPE stationnaire (**Figure 11**).

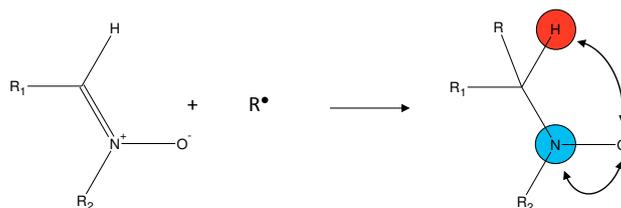


Figure 11 : Addition d'un radical sur une nitronne et représentation des couplages hyperfins (a_N en bleu et a_H en rouge), R^\bullet est en général un radical centré sur un atome de C, N ou O.

Ces nitroxydes sont particulièrement stables grâce à la délocalisation de l'électron célibataire sur l'atome d'azote et d'oxygène de la fonction nitroxyde (**Figure 12**).

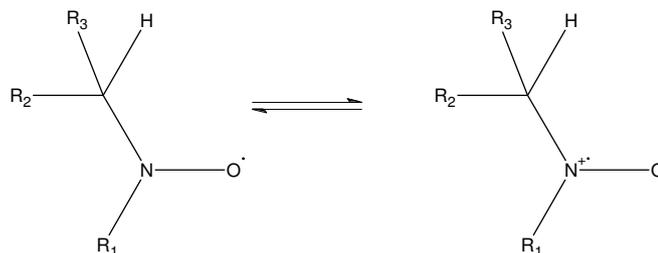


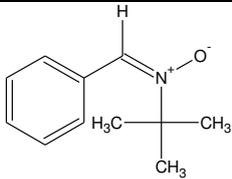
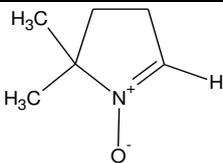
Figure 12 : Résonance du nitroxyde.

² a) Mackor, A., Wajer, T.A.J.W., Tetrahedron Letters, 2115, **1966**; b) Iwamura, M., Inamoto, N., Chem. Soc. Japan, 40, 860, **1967**; c) Chalfont, G.R., Perkins, M.J., Horsfield, A., J. Am. Chem. Soc., 90, 7141, **1968**; d) Janzen, E.G., Blackburn, B.J., J. Am. Chem. Soc., 90, 5909, **1968**; e) Langercrantz, C., Forshult, S., Nature, 218, 1247, **1968**.

Le spectre RPE de l'adduit permet de déterminer la nature du radical additionné en mesurant les couplages hyperfins de l'électron célibataire avec les spins nucléaires de l'azote et l'hydrogène en α de la fonction nitroxyde (voir ci-dessous).

b. Les capteurs de radicaux : les «Spin-Traps» :

Les nitrones sont les «Spin Traps» (ST) les plus utilisés de part leur capacité à réagir avec des radicaux d'intérêt biologiques ($O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet} , etc.) et d'être solubles dans des milieux aqueux. Deux nitrones sont particulièrement efficaces, fiables et ont été largement utilisés en spin-trapping :

	
α -phényl-N-tert-butylnitron (PBN) ³	5,5'-diméthyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) ⁴

Ces deux molécules présentent l'avantage d'être peu sensibles à la lumière et permettent la capture des radicaux issus de photolyse. Les adduits avec PBN ont été plus étudiés; par conséquent, la base de données des couplages hyperfins de radicaux captés est plus importante. La DMPO présente l'avantage d'avoir un couplage hyperfin avec l'hydrogène en α exalté, dû à la contrainte du cycle, et permet de déterminer avec plus de précision la nature du radical capté.

c. Protocole expérimental :

Afin d'analyser les radicaux produits par photolyse, il est nécessaire d'effectuer les étapes suivantes :

- (i) Introduire un des deux spin-trap dans un tube RPE (verre exempt de radicaux libres) et le dissoudre dans un solvant le plus apolaire possible (ex : tert-butylbenzène). Plus le solvant est polaire, plus le diamètre du tube devra être faible afin de limiter l'absorption des micro-ondes par le solvant.

³ Emmons, W.D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5739, 1957.

⁴ Bonnett, R., Brown, R.F.C., Clark, V.M., Sutherland, I.O., Todd, A., J. Chem. Soc., 2094, 1959.

- (ii) Effectuer un spectre RPE de cette solution, afin de vérifier le bon état de conservation du spin-trap.
- (iii) Introduire le(s) produit(s) à tester et homogénéiser.
- (iv) Effectuer un spectre RPE (Blanc) afin de vérifier la non-réaction entre le produit et le spin-trap.
- (v) Irradier l'échantillon puis faire les mesures RPE de l'échantillon contenant des adduits radicalaires.

d. Simulation des spectres et interprétation :

Les spectres RPE obtenus sont simulés grâce au logiciel de simulation PEST WINSIM⁵. La présence d'interactions hyperfines avec un atome d'azote ($I=1$) et un atome d'hydrogène ($I=1/2$) présents sur le ST conduisent à la formation d'un spectre de raies sous la forme d'un triplet de doublet. Sur le **Schéma 2**, le couplage hyperfin avec l'azote engendre trois interactions, donc un triplet, puis l'interaction avec l'hydrogène engendre deux interactions, impliquant le dédoublement de chaque raie du triplet. Les doublets (dus à l'hydrogène) ont pour écart la constante de couplage hyperfin a_H et le triplet (dû à l'azote) est caractérisé par la constante a_N . Après avoir déterminé les couplages hyperfins des radicaux (a_N et a_H), ces paramètres sont introduits dans le logiciel de simulation afin de vérifier leur exactitude. Cette méthode est particulièrement importante lors d'un mélange de radicaux donnant un spectre très complexe.

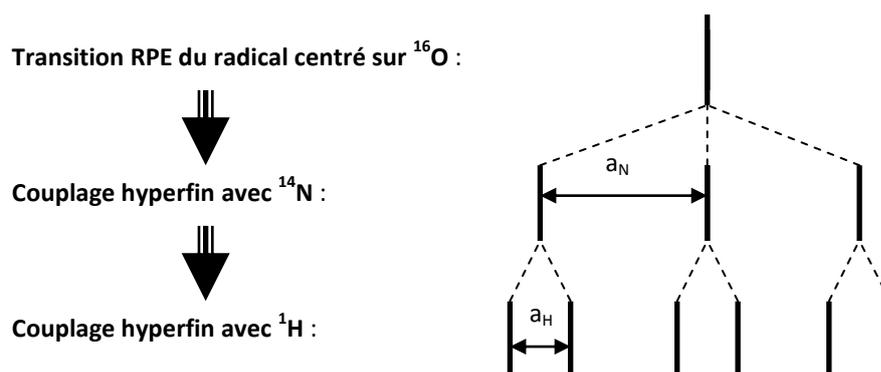


Schéma 2 : Origine des raies RPE (triplet de doublets) pour un radical nitroxyde issu de DMPO ou PBN.

⁵ Duling, D.R., J. Magn. Reson., 104, 105, 1994.

4. FLUORIMÉTRIE STATIONNAIRE :

Les spectres de fluorescence stationnaire ont été réalisés grâce à un spectrofluorimètre Fluoromax-2 de Jobin-Yvon équipé d'un photomultiplicateur. En général, la solution étudiée est placée dans une cuve de quartz. Toutes les expériences ont été menées à la température de la salle 22°C (± 3). Les résultats sont obtenus avec un fluorimètre JASCO FP-750.

5. MESURE DES POTENTIELS REDOX :

Un montage classique à trois électrodes a été utilisé pour mesurer les potentiels d'oxydoréduction (électrode auxiliaire en platine et électrode au calomel saturé (ECS) comme référence). La calibration du système a été faite en utilisant le ferrocène. Les produits sont dissous dans une solution d'acétonitrile saturée en azote et contenant 0,1 M de hexafluorophosphate de tétra-butylammonium comme sel de fond. Les potentiels redox donnés sont les potentiels de demi-vague. Les données ont été obtenues avec Voltalab 6 Radiometer.

6. SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE :

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été obtenus sur un spectromètre UV-visible JASCO V730.

7. MODÉLISATION MOLÉCULAIRE :

La modélisation moléculaire permet dans le cadre de notre étude :

- de donner des informations et des pistes de réflexion sur les propriétés des molécules.
- d'anticiper les caractéristiques recherchées pour une molécule (absorption lumineuse, donneur d'hydrogène...).

Les logiciels utilisés sont les suivants :

- Hyperchem pour la conception et les premières optimisations des molécules ; modélisation en dynamique moléculaire puis en PM3.
- Gaussian 03 pour la modélisation finale.
- Interface graphique pour visualiser les molécules sur GaussView.

