



HAL
open science

Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire : de la photochimie moléculaire à l'holographie

Christian Ley, Xavier Allonas, Julien Christmann, Ahmad Ibrahim, Christiane Carré

► To cite this version:

Christian Ley, Xavier Allonas, Julien Christmann, Ahmad Ibrahim, Christiane Carré. Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire : de la photochimie moléculaire à l'holographie. 14ème Colloque international francophone sur les Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie / 16ème congrès français du club FLUVISU/SFO (CMOI-FLUVISU 2015), Club CMOI - Société Française d'Optique, Nov 2015, Pleumeur-Bodou, France. pp.124-129. hal-01583762

HAL Id: hal-01583762

<https://hal.science/hal-01583762v1>

Submitted on 7 Sep 2017

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.

Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire : de la photochimie moléculaire à l'holographie

Christian Ley ⁽¹⁾, Xavier Allonas ⁽¹⁾, Julien Christmann ⁽¹⁾, Ahmad Ibrahim ⁽¹⁾, Christiane Carré ⁽²⁾

(1) Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaire (LPIM), 3b rue A. Werner, 68093 Mulhouse cedex

(2) CNRS, UMR FOTON, Université de Rennes 1, Enssat, F-22305 Lannion

1. Introduction

Divers photopolymères présentent des propriétés spécifiques intéressantes lorsqu'ils sont mis en œuvre en tant que support d'enregistrement pour l'holographie. En particulier lorsqu'il s'agit d'une résine photopolymérisable, le matériau est constitué d'un système photosensible associé soit à un ou plusieurs monomères, qui jouent simultanément le rôle de matrice ou qui sont dissous dans un polymère. Mais que veut dire ce mot "photopolymérisable" ?

Le terme photopolymérisation désigne la transformation d'une résine liquide réactive en un matériau solide sous l'action de la lumière (cf. Figure 1). Apparue à la seconde moitié du 20ème siècle, la photopolymérisation connaîtra dès lors un essor fulgurant, de par les multiples avantages qu'elle déploie. Le nombre de publications et autres travaux décrivant cette technologie connaît une constante progression depuis 1950 [1-3]. Elle présente des avantages incontestables en termes de :

- Respect de l'environnement et de coûts économiques maîtrisés. La technologie est mise en œuvre à température ambiante et ne requiert qu'une faible consommation d'énergie. De plus, elle n'utilise pas ou très peu de solvants, d'où la réduction d'émission de produits polluants.
- Rapidité du processus de polymérisation. Les réactions de photopolymérisation sont souvent rapides voire même quasi instantanées.
- Photolatence du procédé de polymérisation. La polymérisation impliquant les formulations photosensibles peut être déclenchée à la demande.
- Contrôle des vitesses de polymérisation via la modulation de l'intensité de la source lumineuse incidente.
- Précision du processus de polymérisation. La réticulation intervient uniquement dans des zones spatialement bien définies, celles qui sont exposées au rayonnement lumineux. Ceci permet de réaliser des images en relief de haute résolution.

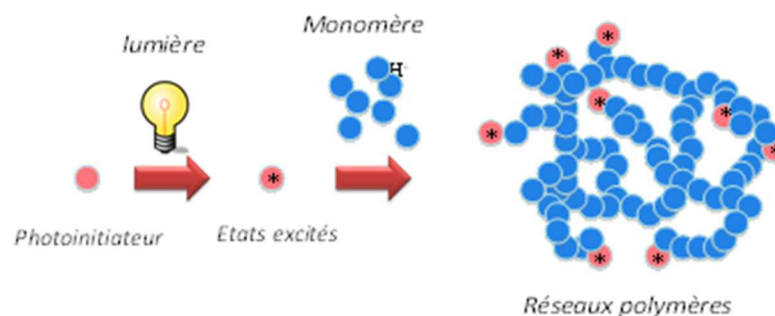


Figure 1: Schéma de principe du processus de photopolymérisation.

On retrouve les photopolymères dans des domaines d'applications très étendus: les revêtements, les emballages, les peintures, les adhésifs [1-3], l'imagerie, la micro-électronique et les arts graphiques [4-5], le milieu dentaire [6], le stockage optique de l'information [7-9], etc. L'activation du procédé de photopolymérisation nécessite l'introduction de composés photoamorceurs. Ces derniers constituent des molécules photoactives ou photoactivables qui voient leurs propriétés modifiées sous l'action de la lumière. Ainsi sous irradiation, différentes espèces peuvent être générées : des espèces radicalaires, des acides ou des bases [1, 10, 11]. On peut distinguer 3 grandes classes de systèmes photoamorceurs présentées ci-après.

2. Photoamorceurs de Type I

Ce sont des systèmes monomoléculaires qui procèdent par coupure de type Norrish I. C'est une réaction photochimique très utilisée pour générer des radicaux libres susceptibles d'amorcer une réaction de photopolymérisation, car ce processus est très efficace. Les molécules mises en jeu sont en général des cétones aromatiques qui subissent, après absorption de lumière, une coupure homolytique de la liaison en position α par rapport au groupement carbonyle (coupure de type Norrish I) à partir de leur état excité triplet. Cela conduit à la formation de deux radicaux libres. Ces systèmes présentent cependant l'inconvénient de n'être actifs que dans la partie UV du spectre électromagnétique.

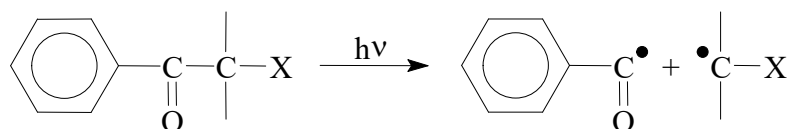


Figure 2 : Exemple de photoamorceurs de type I.

3. Photoamorceurs de type II

Pour pallier à cette limitation, des systèmes dit de type II ont été développés. Ils procèdent par une réaction activée photochimiquement entre un photosensibilisateur (PS qui absorbe la lumière) et un ou plusieurs co-amorceurs (Co) (cf. Figure 3) (vide infra). Il peut alors se produire soit une réaction d'arrachement d'hydrogène (Norrish II) par les états excités des PS (souvent triplets) sur les Co, soit de manière plus générale des réactions de transfert d'électron photoinduites.

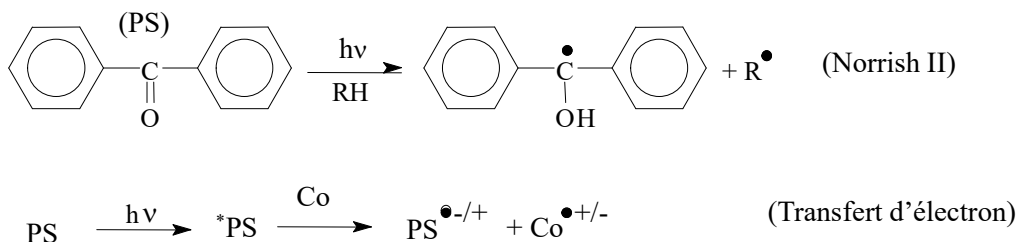


Figure 3: Systèmes photoamorceurs de type II.

Ici, l'avantage principal est que le choix du photosensibilisateur permet d'accéder à une vaste de gamme de colorants tels que les cyanines, phénothiazines, thioxanones, les composés xanthéniques etc., ce qui permet de développer des systèmes sensibles de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge. Malgré cet accès à de nombreuses longueurs d'ondes, les systèmes de type II présentent l'inconvénient d'être moins efficaces que les systèmes de type I.

4. Les systèmes 3 composants et photocycliques

Afin d'améliorer l'efficacité des systèmes de type II, un troisième composant (A) peut être ajouté aux formulations. Par le biais de ses propriétés oxydoréductrices, il réagit avec les produits secondaires de la réaction photosensibilisateur-coamorceur pour donner des radicaux amorceurs supplémentaires [12], voire même conduire à des systèmes photocatalytiques où le colorant peut être régénéré pendant la réaction (cf. Figure 4) [13,14].

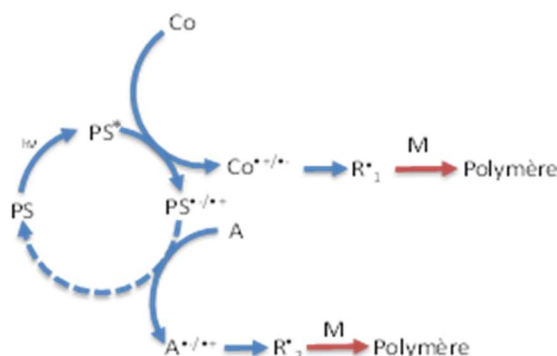


Figure 4: Schéma de principe des systèmes photoamorceurs à 3 composants comprenant un photosensibilisateur (PS), un coamorceur (Co) et un additif (A). Un cycle oxydoréductif permet la régénération, partielle ou totale, du photosensibilisateur.

Les mécanismes d'interaction deviennent plus complexes. Ainsi, une première approche thermodynamique, se basant sur l'estimation des enthalpies libres des réactions de transfert d'électron photoinduit (cf. Figure 5) permet une première sélection des composants. Cependant, des études mécanistiques sont nécessaires, pour pouvoir confirmer le système photocatalytique présenté ci-avant et déterminer les vitesses de réaction.

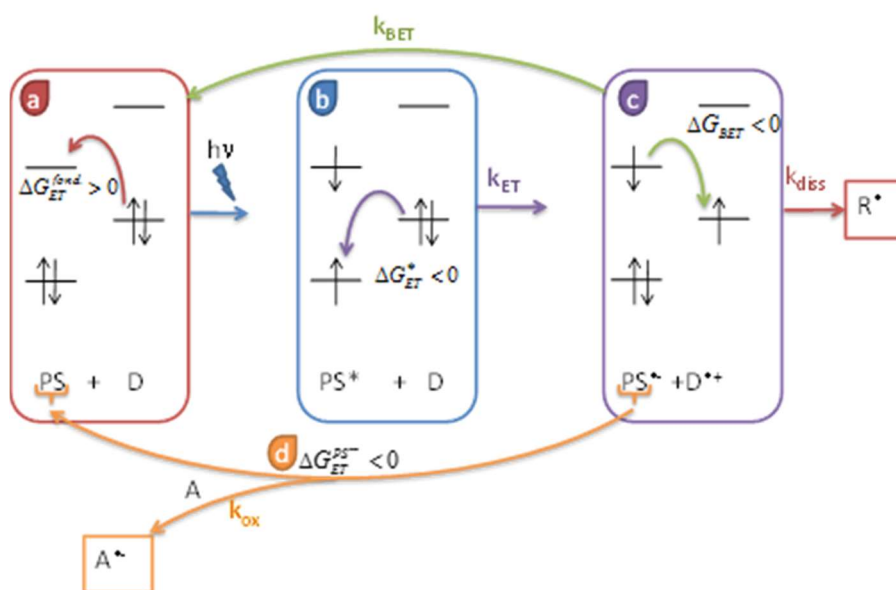


Figure 4: Réactions de transfert d'électron dans les systèmes photocycliques. ΔG_{ET} variation d'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron, k_{ET} vitesse de transfert d'électron, k_{BET} de rétro-transfert d'électron, k_{diss} vitesse de dissociation, k_{ox} vitesse de transfert d'électron entre l'accepteur et la forme semi-réduite du PS.

5. Photopolymérisation radicalaire

Dans cette partie, deux systèmes photoamorceurs 3 composants dont un photocyclique sont présentés, afin de comparer l'effet des mécanismes réactionnels sur l'efficacité de polymérisation. L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les avantages des systèmes photocycliques par rapport aux classiques types II. Les réactions de polymérisation sont ici suivies par spectroscopie RT-FTIR, donc d'accéder au taux de conversion du monomère en polymère (cf. Figure 5). L'analyse des courbes permet alors de mesurer les vitesses de polymérisation.

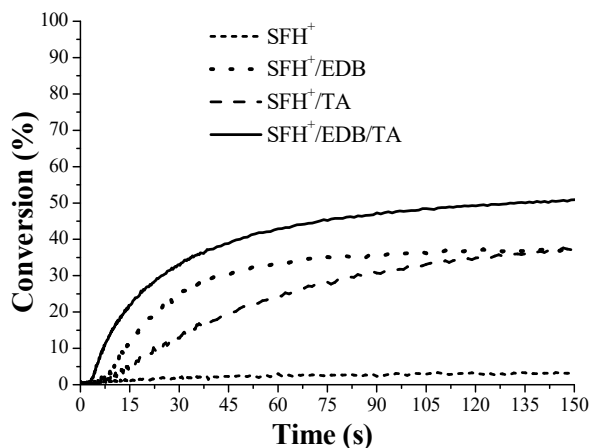


Figure 5: Evolution du taux de conversion du monomère lors d'une réaction de photopolymérisation d'un système 3 composants contenant de la safranine O (SFH^+), une amine (EDB) et une triazine (TA).

6. Application à l'enregistrement de réseaux holographiques

Les principes fondamentaux gouvernant la mise en œuvre de systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire ont donc été présentés et illustrés. Si leur effet sur la polymérisation homogène est indéniable, les couplages systèmes photochimiques-résine sont encore plus complexes lors d'un enregistrement holographique [7-9]. La formulation photosensible étant alors éclairée par une figure d'interférences produite par superposition de l'onde de référence et de celle issue de l'objet, la réaction de polymérisation photoinduite est alors spatialement inhomogène. Dans ces conditions, il y a à l'échelle microscopique apparition de gradients de concentration, donnant naissance à des processus de diffusion entre les zones de faible intensité incidente et celles de forte intensité, ce qui conduit à la construction dans l'émulsion d'une architecture tridimensionnelle rigide présentant une répartition inhomogène de la matière. C'est le couplage entre réaction chimique et transport de matière qui permet de stocker de façon irréversible toutes les informations contenues dans la figure d'interférences, ce qui engendre dans le milieu d'enregistrement holographique la création d'une modulation d'indice de réfraction [16].

Dans cette dernière partie, différents systèmes photoamorceurs 2 et 3 composants associés à un mélange de monomères acryliques ont été optimisés en tant que résine pour l'enregistrement holographique et comparés les uns aux autres. L'intérêt repose ici sur la vitesse de la réaction de polymérisation amorcée par ces photoamorceurs qui est plus élevée que celle des systèmes 2 composants. Les deux co-amorceurs interagissant avec le colorant, chacun donne naissance à des espèces radicalaires capables d'amorcer la réaction de polymérisation lors de l'enregistrement de l'hologramme. Ainsi, il y a apparition de plus de radicaux pour un système 3-composants, ce qui induit un plus grand nombre de chaînes polymères et augmente par conséquent le rendement de la réaction de polymérisation et sa vitesse. L'ensemble des mesures relatives à ces systèmes photoamorceurs a permis de tracer la courbe ci-dessous reportée (cf. Figure 6).

Compte tenu de la diversité des systèmes photosensibles considérés ici, l'obtention d'une fonction croissante est un résultat inattendu très intéressant. Plus efficace est la conversion du monomère en polymère, plus rapide est la construction du réseau. Le milieu monomérique étant toujours le même, l'élément clé de la formation de l'hologramme est donc le nombre de radicaux actifs créés localement, c'est-à-dire de radicaux libres capables d'amorcer la polymérisation du mélange de monomères lors de l'étape d'amorçage dans les franges brillantes. L'utilisation de systèmes photosensibles rapides et efficaces conduit rapidement à la formation d'une modulation d'indice de réfraction dans le milieu.

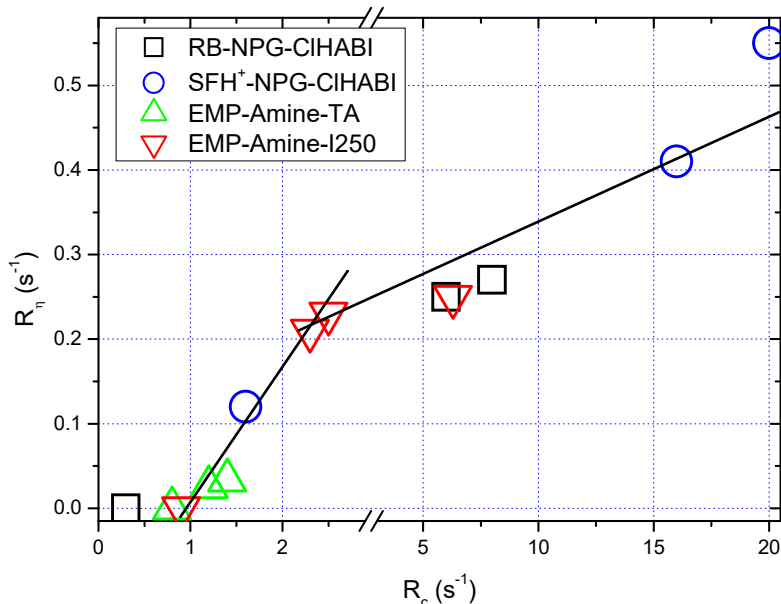


Figure 6: Vitesse maximale de formation d'un réseau (R_r) en fonction de la vitesse maximale de conversion du monomère (R_c) pour différents systèmes photosensibilisateurs, la matrice support étant toujours la même et constituée d'un mélange de monomères contenant de l'Ebecryl 1290 (acrylate hexafonctionnel), du 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate et du vinyl néononanoate [7,8] (RB = Rose Bengal, SFH⁺ = Safranin O, CIHABI = 2,2'-Bis(2-chlorophényl)-4,4',5,5'-tétraphényl-1,2'-biimidazole, NPG = N-phényl glycine).

7. Conclusion

Les meilleures performances sont donc obtenues avec les systèmes photosensibilisateurs à trois composants (photosensibilisateur, coamorceur et additif). De plus, c'est le système SFH⁺-NPG-CIHABI qui est le plus efficace : il conduit à des réseaux de phase épais correspondant à un rendement de diffraction corrigé de 95% (pertes par réflexion corrigées) et à une vitesse de formation de 0,55 s⁻¹.

8. Bibliographie

1. Fouassier J. P., " Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring", Ed. Hanser, Munich, 1995.
2. Pappas S. P., "UV Curing: Science and Technology", Ed. Technology Marketing Corp., New-York, 1985.
3. Allen N. S., "Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials", Ed. John Wiley and Sons, Hoboken, 2010.
4. Allonas X., Croutxé-Barghorn C., Fouassier J. P., Lalevée J., Malval J. P., Morlet-Savary F., "Laser in the Photopolymer Area", in "Laser in Chemistry", Lackner M., Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
5. Schnabel W., "Polymers and light: Fundamental and Technical applications", Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
6. Stansbury J. W., Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 12, 300-308, 2000.

7. A. Ibrahim, C. Ley, X. Allonas, C. Carré, I. Pillin "Tailoring 3-Component Photoinitiating Systems For Use As Efficient Photopolymerizable Holographic Material" *J. Display Techn.*, Vol. 10, 456, 2014.
8. A. Ibrahim, C. Ley, X. Allonas, O.I.Tarzi, A. Chan Yong, C. Carré, R. Chevallier "Optimization of a photopolymerizable material based on a photocyclic initiating system using holographic recording " *Photochem. Photobiol. Sci.*, Vol. 11, 1682, 2012
9. A. Ibrahim, X. Allonas, C. Ley, K Kawamura, H. Berneth, F.-K. Bruder, T. Fäcke, R. Hagen, D. Hönel, T. Rölle, G. Walze, M.S. Weiser "High performance photoinitiating systems for holography recording: need for a full control of primary processes" *Chem. Eur. J.*, Vol. 20, 15102, 2014.
10. Dietliker K., "A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today", Ed. Sita Technology Ltd., London, 2002.
11. Crivello J. V., Dietliker K., "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization", Ed. Wiley, New-York, 1998.
12. C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques and J. P. Fouassier; "Visible light induced photopolymerization speeding up the rate of polymerization by using co-initiators in dye/amine photoinitiating systems", *Polymer* Vol. 44, No. 13, 3671, 2003.
13. O. I. Tarzi, X. Allonas, C. Ley and J. P. Fouassier ; "Pyrromethene Derivatives in Three- Component Photoinitiating Systems for Free Radical Photopolymerization", *Journal of Polymer Science Part A* Vol. 48, No. 12, 2594, 2010.
14. C. Ley, J. Christmann, A. Ibrahim, L. H. Di Stefano, X. Allonas , "Tailoring of organic dyes with oxydoreductive compounds to obtain photocyclic radical generator systems exhibiting photocatalytic behavior", *Beilstein J. Org. Chem.* Vol. 10, 936, 2014.
15. C. Carré, Y. Renotte, P. Smigielski, X. Allonas, C. Ley, S. Jradi, "L'holographie, une reconstruction par la lumière grâce à un matériau photostructurable", *L'Actualité Chimique*, Vol. 397-398, 102, 2015.