

### De nouveaux procédés de préparation de photopolymères

**Résumé** Les photopolymères constituent un domaine de recherche en pleine évolution, bénéficiant des avancées récentes en matière de dispositifs d'irradiation à bas coût et très économes en énergie. Si historiquement, la photopolymérisation restait limitée aux films de faibles épaisseurs, le développement de systèmes photo-amorceurs activables sous lumière visible et infrarouge autorise maintenant l'accès à des échantillons de plusieurs centimètres d'épaisseur, mais également à des polymères contenant des taux importants de charges minérales ou organiques. La révolution que connaît la photopolymérisation est en marche.

**Mots clés** Photopolymérisation, impression 3D, composites, nouveaux systèmes d'irradiation, écologie.

**Abstract** New synthetic routes towards photopolymers

Photopolymers is an active research field that evolves rapidly. Especially, photopolymers benefit from the last developments concerning cheap and energy-saving light sources. If historically, photopolymerization was limited to the elaboration of thin films, with the development of photoinitiating systems activable under low light intensity, in the visible or near-infrared range, nowadays, the access to thick samples containing fillers is now possible. With regards to this historic evolution of the scope of applications of photopolymerization, a revolution has happened.

**Keywords** Photopolymerization, 3D printing, fillers, new irradiation setups, ecology.

#### La photopolymérisation : un état de l'art

Le respect de l'environnement, la réduction de l'empreinte carbone, la diminution des coûts énergétiques et la réduction de l'emploi de solvants organiques ou composés considérés comme toxiques sont des sujets au cœur des préoccupations académiques et industrielles. Il est de ce fait primordial de développer de nouvelles voies de synthèse de polymères moins énergivores, plus responsables de l'environnement et viables économiquement. La photopolymérisation, déjà présente dans de nombreux secteurs tels que les transports avec notamment les revêtements automobiles, l'électronique [1], l'agroalimentaire, les adhésifs [2], mais également dans le milieu médical [3], avec par exemple les ciments dentaires, répond en grande partie à ces différentes contraintes.

La polymérisation par voie photochimique ou photopolymérisation tient aujourd'hui une place importante dans de nombreux domaines industriels [4-6]. Elle consiste à transformer une résine (ou monomère) liquide ou visqueuse en un polymère sous l'action de la lumière et en présence d'un système amorceur capable d'initier la réaction de polymérisation [7]. Pour que la photopolymérisation ait ainsi lieu, le système exposé à la lumière doit posséder un composé photosensible : le photoamorceur (PA). Ce dernier, sous irradiation lumineuse, génère des espèces réactives (radicaux, cations, acide, base, anions... selon la nature de la polymérisation mise en jeu) capables d'amorcer par la suite la polymérisation. Lorsque plusieurs composés sont nécessaires pour l'amorçage de la réaction de polymérisation, on parle de système photoamorceur qui peut être composé d'un photoamorceur et de co-amorceurs (coA) (ces systèmes multicomposants peuvent parfois être complexes avec la participation de 3, 4 ou 5 composants...). Différents types de polymérisation – anionique, cationique, radicalaire – peuvent être abordés en fonction des espèces réactives générées par le système photoamorceur. La résine (ou le jeu de monomères) et le PA employés au cours du procédé sont donc adaptés en fonction du mécanisme de photopolymérisation souhaité [7]. Des monomères acryliques ou vinyliques seront par exemple

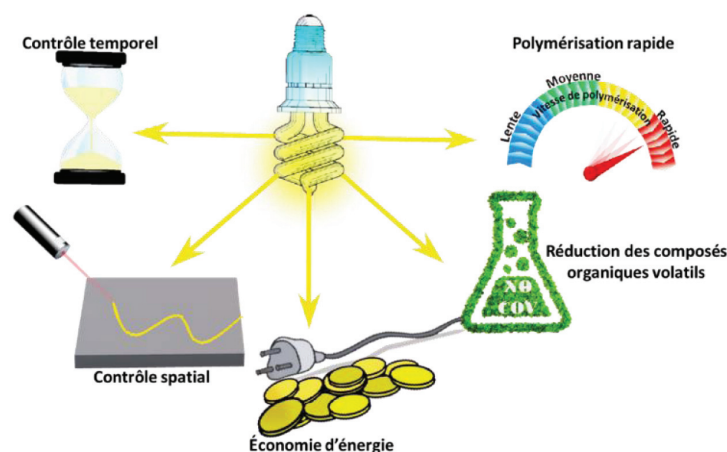


Figure 1 - Avantages potentiels de la photopolymérisation.

utilisés dans le cas de la photopolymérisation radicalaire, alors que les monomères époxydes seront préférentiellement utilisés dans le cas de réactions cationiques.

La photopolymérisation peut être considérée comme une alternative verte à la polymérisation thermique et présente de multiples avantages, dont une liste non exhaustive est donnée ci-après (figure 1) :

- C'est un processus peu énergivore : les réactions de polymérisation se font à température ambiante sous irradiation avec des sources lumineuses consommant peu d'énergie contrairement aux dispositifs souvent utilisés pour la polymérisation thermique.
- C'est une voie plus respectueuse de l'environnement : en effet, les formulations ne contiennent en général que très peu ou pas du tout de solvant, ce qui limite fortement l'utilisation et la formation de composés organiques volatils (COV), la réaction ayant lieu à température ambiante, la libération de COV est aussi directement limitée.
- Les polymères sont obtenus en des temps très courts, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes.
- Elle permet un bon contrôle spatiotemporel de la réaction de polymérisation (e.g. pour l'impression 3D : stéréolithographie).

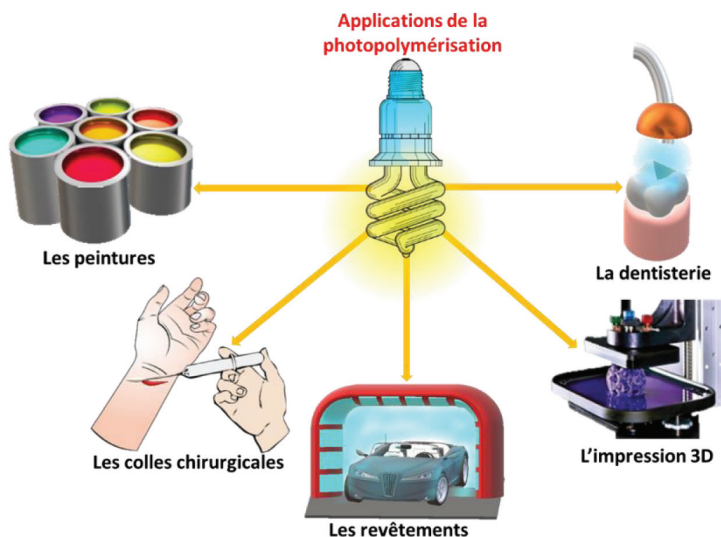


Figure 2 - Exemples de domaines d'application de la photopolymérisation.

La polymérisation n'a lieu que dans les zones irradiées et ne démarre que lorsque l'irradiation est déclenchée.

- Des polymères hautes performances sont obtenus et présentent de bonnes propriétés physico-chimiques telles qu'un bon état de surface, une bonne homogénéité, une bonne résistance chimique, des propriétés mécaniques élevées...

La photopolymérisation trouve déjà de nombreuses applications dans des domaines industriels tels que les revêtements, les peintures, les encres, l'impression 3D ou 4D, les colles chirurgicales, la dentisterie [8-12] (figure 2)... Cependant, la majorité de ces domaines utilise encore la lumière ultraviolette comme source d'irradiation. La région spectrale de l'ultraviolet (UV) étant connue pour sa nocivité pour la santé humaine et de telles sources d'irradiation étant également assez énergivores, le défi actuel en ce qui concerne la photopolymérisation repose sur le développement de nouvelles sources d'irradiation plus adaptées aux exigences environnementales et permettant de déclencher des réactions de polymérisation dans des conditions moins nocives pour le manipulateur.

La lumière visible ou proche UV est apparue comme une alternative intéressante à l'utilisation des lampes UV. En effet, cette dernière est peu nocive et implique peu de consommation d'énergie, contrairement à la lumière ultraviolette, notamment par l'utilisation de diodes électroluminescentes (« light-emitting diodes », LED).

Cependant, les systèmes photoamorceurs actuels ont été développés pour la lumière ultraviolette et ne permettent pas d'amorcer une réaction de polymérisation sous lumière visible. Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs réactifs sous lumière visible et dans des conditions d'irradiation douces (faibles intensités lumineuses...) représente donc un enjeu majeur de la transition de l'irradiation UV vers le visible. Bien que des travaux aient déjà reporté quelques systèmes photoamorceurs visibles, les performances de ces derniers restent en général insuffisantes.

Face à ces problématiques, le développement de nouveaux systèmes photosensibles est un enjeu important. Dans les applications pratiques, les systèmes développés devront suivre un cahier des charges strict afin de répondre aux applications visées. Il s'agira par exemple de permettre des vitesses d'impression extrêmement rapides dans les encres d'imprimerie (de l'ordre de 40 à 80 m/min), de permettre la pénétration de la lumière sur plusieurs millimètres dans les composites,

ou d'imprimer une couche d'un objet en impression 3D en quelques secondes (la vitesse de balayage du laser pouvant alors atteindre 20 m/s). D'autres contraintes sur le matériau photopolymère final peuvent être recherchées (propriétés mécaniques, chimiques, toxicité, migration, apparence/esthétique, faible retrait...). Par exemple, dans le domaine dentaire (ciment ou adhésifs), les systèmes photosensibles doivent avoir différentes propriétés :

- Ils doivent présenter une faible toxicité et une bonne biocompatibilité du fait de leur contact avec le corps humain.
- Les performances des systèmes photoamorceurs développés doivent être élevées : des conversions élevées doivent être atteintes en une vingtaine de secondes maximum pour le confort du patient.

- Ils doivent permettre d'obtenir un bon photoblanchiment après polymérisation et de préparer des échantillons avec de bonnes propriétés esthétiques.

- Ils doivent permettre également d'accéder à des échantillons très épais et de préparer des matériaux composites (et avec une bonne profondeur de polymérisation, au moins de 4 mm avec un ciment avec 85 % de charges).

Avec les développements récents, les processus de photopolymérisation ne sont clairement plus limités à la zone de durcissement par rayonnement lumineux. En effet, de nouvelles applications apparaissent et cette tendance se poursuivra par exemple dans les technologies d'imagerie (laser), la microélectronique, la médecine, les sciences de la vie, l'optique, l'optoélectronique, l'holographie, les télécommunications, l'impression 3D et 4D, les composites, les adhésifs... Ces applications utiliseront pleinement les avantages et spécificités de la photopolymérisation : faible consommation énergétique, bon contrôle spatial, utilisation de dispositifs d'irradiation plus sûrs comme par exemple les LED. Différents types d'imprimantes 3D utilisent déjà ce procédé (figure 3a-c), mais cela peut aussi être étendu à des procédés de moulage (figure 3d).

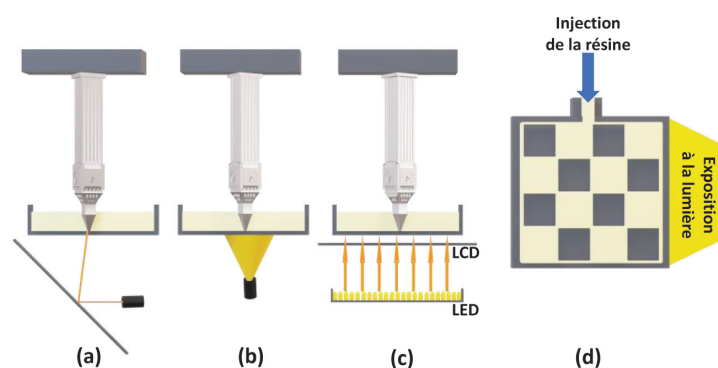


Figure 3 - Exemples de procédés de fabrication d'objets 3D utilisant la photopolymérisation : (a) basé sur la photopolymérisation sous faisceau laser ; (b) en utilisant une approche « digital light processing » ; (c) impression sur écran LCD (« liquid crystal display ») ; (d) moulage/photopolymérisation (inspiré de [13]).

## La photopolymérisation : perspectives de recherche

Le domaine de la photopolymérisation est en pleine expansion et le marché des photopolymères croît fortement depuis quelques années. Pour le domaine des arts graphiques, cette croissance est de l'ordre de 3 % par an. Le marché des lampes UV a aussi fortement augmenté ces dernières années, passant de 256 M\$ en 2010 à 777 M\$ en 2020 (x 3 en dix ans). Cette croissance a été plus spectaculaire encore pour le marché des LED avec un volume de 20 M\$ en 2010 à 322 M\$

en 2020 (x 16 en dix ans). Pour accompagner cette tendance, qui devrait encore s'intensifier dans le futur, il est indispensable de consacrer un effort significatif en recherche dans le secteur des photopolymères, avec trois axes prioritaires : le développement de photoamorceurs intelligents/polyvalents, le développement d'une chimie plus sûre/verte, et le développement de réactions de photopolymérisation à l'échelle nanométrique. Des exemples non exhaustifs de tendances prometteuses peuvent être donnés dans ces trois directions.

### Les photoamorceurs intelligents/polyvalents

Pour ce domaine, quelques exemples de défis à relever sont cités ci-après. Typiquement, il est nécessaire de développer des photoamorceurs présentant une réactivité spécifique pour permettre des vitesses de polymérisation adaptées aux applications visées, une photosensibilité et une réactivité élevées dans des conditions d'irradiation douce (faible intensité) et/ou sur des longueurs d'onde du visible ou du proche infrarouge pour la polymérisation de monomères de faible viscosité.

Le développement de photoamorceurs permettant des polymérisations efficaces en présence d'oxygène devra également faire l'objet d'études. De tels amorceurs seront très utiles pour limiter les phénomènes d'inhibition et éviteront le recours à des dispositifs de désoxygénation des résines de polymérisation. Il conviendra également de proposer des systèmes amorçants présentant des vitesses de fabrication élevées tout en autorisant l'obtention d'objets de grande taille dans des temps raisonnables, ce qui n'est pas encore réellement accessible actuellement en impression 3D. Cette propriété est fondamentale pour aider le domaine de la photopolymérisation à franchir un nouveau cap et devenir un outil majeur de l'usine du futur.

Par ailleurs, les travaux de recherche devront conduire à de nouvelles chimies pour s'affranchir de l'utilisation des amines souvent utilisées comme co-amorceurs, mais connues également pour leur toxicité. Toujours en relation avec les problèmes de toxicité, le développement de photoamorceurs présentant une faible migration au sein des matrices polymères tels que des macrophotoamorceurs, hyperbranchés ou immobilisés, apparaît comme une piste de recherche pertinente.

Par ailleurs, la mise au point de photoamorceurs présentant de nouvelles fonctionnalités tels que des photoamorceurs accordables en longueur d'onde, des photoamorceurs avec une double réactivité radicalaire/cationique, des photoamorceurs se comportant comme des photocatalyseurs, des catalyseurs photolatents pour des applications nécessitant une approche bi-composants, devrait permettre d'accroître encore le potentiel de la photopolymérisation.

Par exemple, les systèmes amorçants permettant la libération d'acide ou de base (« photoacid generator », PAG ; « photobase generator », PBG), les systèmes actifs par voie thermique et photochimique ou par voie redox et photochimique pour la polymérisation dans les zones d'ombre constituent des axes de recherche très prometteurs (figure 4), e.g. pour l'accès aux matériaux composites [14]. Un exemple de polymérisation d'échantillon épais et chargé est donné figure 4b. La photopolymérisation étant exothermique, un suivi par imagerie thermique permet de visualiser les zones où la polymérisation démarre (au temps court dans les zones irradiées à la surface de l'échantillon) puis la propagation dans le cœur de l'échantillon (dans les zones d'ombre) grâce à un second mode de

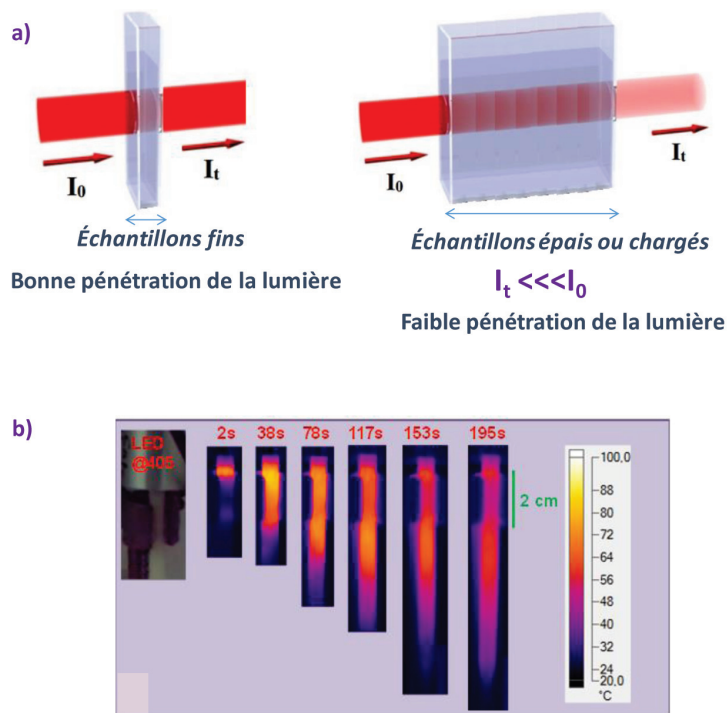


Figure 4 - a) Problème de pénétration de la lumière dans les échantillons épais ou chargés (extrait de [14]); b) exemple de photopolymérisation d'un échantillon épais (8 cm) et chargé (50 % en poids de silice) : suivi par imagerie thermique.

polymérisation [14]. L'accès à des échantillons très épais (> 8 cm) est alors possible, même avec des taux de charge de l'ordre de 50 % en poids.

Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ont déjà montré leur intérêt dans des processus thermiques et photochimiques. Elles bénéficieront de solutions innovantes au niveau des photoamorceurs pour préparer des architectures macromoléculaires complexes, et/ou fonctionnelles bien définies, ou encore l'élaboration de revêtements multicouches robustes car liés par liaisons covalentes (figure 5). La maîtrise de ces techniques de photopolymérisation radicalaire contrôlée permettra alors de moduler à façon les propriétés macroscopiques des matériaux ainsi préparés.

### Le développement d'une chimie plus sûre/verte

Des axes forts de développement sont clairement associés au développement de photoamorceurs moins toxiques (en effet, avec le règlement REACH, de nombreux photoamorceurs peuvent être soumis à restriction) ; la recherche de structures plus sûres est clairement une priorité pour le domaine de la photopolymérisation et aura un impact fort sur les utilisateurs finaux.

L'utilisation de matériaux renouvelables (résines à base d'huile végétale...), biocompatibles (composés biodégradables, biorésistants...), respectueux de l'environnement (polycaprolactone, polylactide...), sûrs (faible volatilité, toxicité négligeable...), recyclables... sera aussi au cœur des développements futurs.

Enfin, l'utilisation de la lumière solaire ou de nouvelles sources lumineuses (LED, lasers, diodes lasers...) permettra d'améliorer encore l'empreinte environnementale du procédé. De ce point de vue, il a été montré récemment que la lumière proche infrarouge (PIR) était désormais utilisable avec une intensité lumineuse relativement faible grâce à des systèmes d'amorçage hautes performances. Cela ouvrira de nouvelles opportunités pour la polymérisation des échantillons chargés

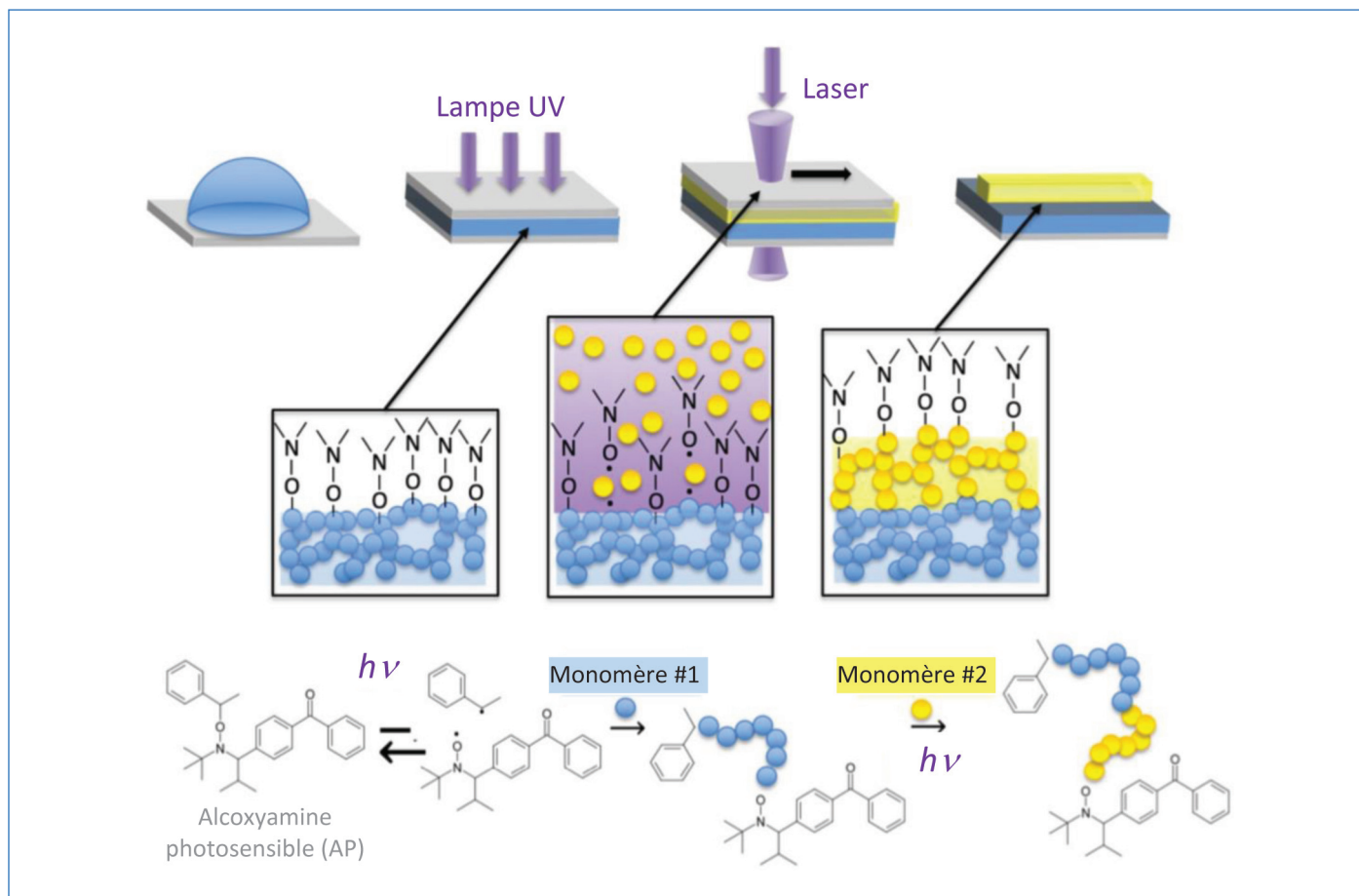


Figure 5 - Représentation schématique d'un processus d'écriture laser réactivable grâce à la photopolymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxyde (d'après [15]). Dans la première étape, une goutte de résine photopolymérisable (monomère #1 i.e. Ebercryl 605 (E605) + 1 %m d'alcoxyamine photosensible (AP) utilisée comme photoamorceur/contrôleur) est déposée sur une surface avant d'être photopolymérisée par irradiation UV. On obtient ainsi une couche de polymère composée de chaînes vivantes, à savoir des chaînes de polymère sous forme de macroalcoxyamines photosensibles. Après rinçage, une goutte d'un second monomère (monomère #2 i.e. triacrylate de triméthylolpropane), sans photoamorceur, est déposée sur la surface du polymère formé préalablement. L'échantillon est ensuite irradié via un laser (étape 2) pour initier la repolymérisation à partir des macroalcoxyamines formées au préalable et ainsi conduire à la forme désirée. Les couches de polymères issues des monomères #1 et #2 sont donc liées de manière covalente.

ou épais (pour l'accès aux composites) grâce à la meilleure pénétration de la lumière PIR (figure 6) [16]. À ces longueurs d'onde, la cinétique de polymérisation peut également facilement être contrôlée en modifiant l'intensité lumineuse, comme le montre la figure 6.

### Le développement de réactions de photopolymérisation à l'échelle nanométrique

La photopolymérisation est aussi une technique de polymérisation puissante puisque l'incorporation de nanoparticules métalliques à l'aide de systèmes de photoamorçage adaptés est maintenant possible. Également, la fabrication de matériaux micro- et/ou nanostructurés (nanofils, nanosphères, nanogels, nanomatériaux sol-gel hybrides...), de dispositifs sur puce, de surfaces anisotropes, de systèmes intégrant des nanotubes de carbone (CNT) et des assemblages lipidiques photopolymérisés (PLA) est maintenant accessible. La photopolymérisation n'est pas limitée à l'utilisation de processus d'excitation monophotonique, mais cette dernière peut s'étendre à des processus d'excitation à deux photons (écriture 3D, nanolithographie, stéréolithographie...), à des techniques d'excitation en champ proche optique (intégration de dispositifs optiques...) ou à la photopolymérisation par plasmon de surface...

Outre la polymérisation du monomère, la photopolymérisation permet maintenant de créer des matériaux présentant

des propriétés spécifiques comme des activités antimicrobiennes (incorporation de nanoparticules de Ag(0) dans le polymère), des nanocomposites intégrant de l'argile ou de la silice permettant de modifier ses propriétés mécaniques, des revêtements conducteurs par incorporation de nanoparticules métalliques, ou des matériaux photoluminescents présentant des applications en dispositifs électroluminescents organiques (OLED)...

Un exemple remarquable de la versatilité de la photopolymérisation concerne l'impression 4D, permettant l'accès à des matériaux aux propriétés uniques. Par rapport à l'impression 3D, l'impression 4D se distingue par la possibilité d'élaborer des matériaux « intelligents » capables de répondre à un stimulus extérieur. Une pièce polymère usinée par impression 3D avec des matériaux polymères classiques (acrylates, styrènes) ne présente pas de telles propriétés. Ainsi, l'exemple de structures changeant de forme par réaction d'hydratation/déshydratation du polymère démontre pleinement les nouvelles possibilités offertes par la photopolymérisation et l'impression 4D (voir figure 7) [12].

### L'avenir est assuré

La photopolymérisation, qui est une technique de polymérisation ancienne, a connu ces dernières années un regain d'intérêt lié à des avancées significatives en matière de

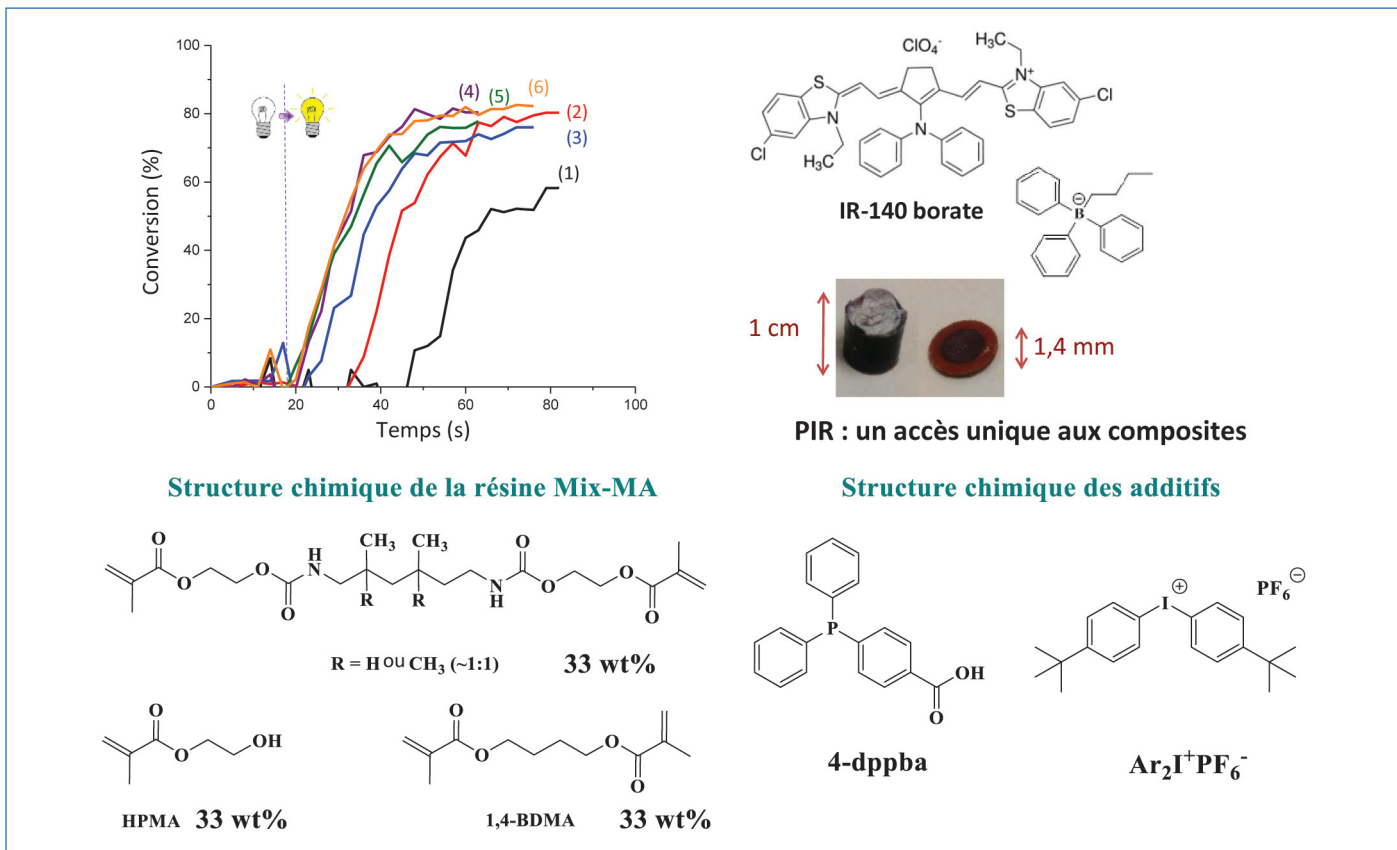


Figure 6 - Exemples de colorant PIR pouvant permettre la polymérisation à 785 nm et l'accès aux échantillons épais et chargés (d'après [16]). Profils de photopolymérisation obtenus avec une résine Mix-MA sous air (la conversion indique la disparition de la double liaison carbone-carbone au cours du temps) en présence d'IR-140 borate (0,1 w%)/ $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$  (3 w%)/4-dppba (2 w%); diode laser à 78 nm; épaisseur: 1,4 mm; (1) 0,4 W/cm<sup>2</sup>; (2) 1,37 W/cm<sup>2</sup>; (3) 1,82 W/cm<sup>2</sup>; (4) 2,08 W/cm<sup>2</sup>; (5) 2,34 W/cm<sup>2</sup>; (6) 2,55 W/cm<sup>2</sup>. L'irradiation démarre pour t = 17s.

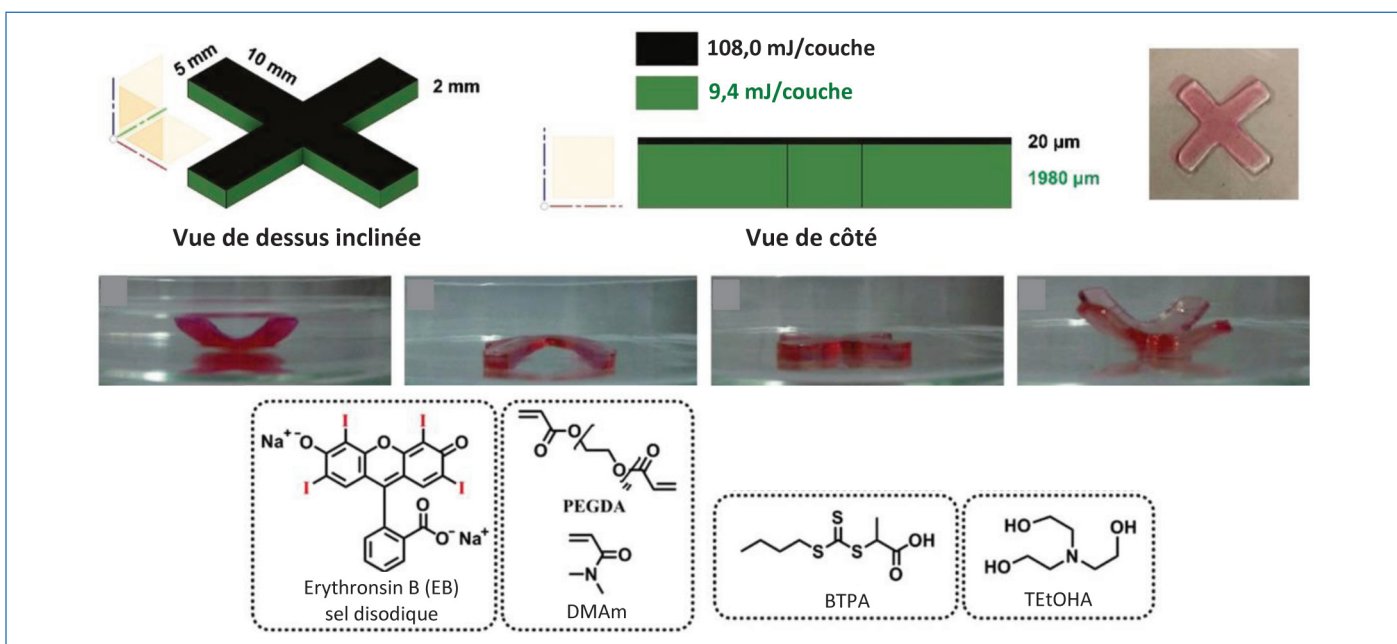


Figure 7 - Exemple de structures 3D changeant de forme sous l'impulsion d'un stimulus extérieur, ici une hydratation/déshydratation du polymère. Le polymère est composé d'un mélange de monomères copolymérisés dans les proportions suivantes : [EB]:[DMAm]:[PEGDA]:[BTPA]:[TEOHA] : 0,01:1000:50:1:20 à 530 nm sous une intensité lumineuse 4,3 m/cm<sup>2</sup> (d'après [12]).

systèmes amorceurs et de systèmes d'irradiation. Si la photopolymérisation historique se pratiquait dans l'UV, le développement de systèmes activables sous lumière proche UV ou visible, par des systèmes d'irradiation peu coûteux, a révolutionné l'intérêt pour la photopolymérisation. Cependant, de nombreux efforts restent à réaliser, notamment pour améliorer les performances des imprimantes 3D : vitesse de polymérisation, épaisseur du film polymère obtenu à chaque couche.

Dans ce domaine, l'abandon des lampes à 405 nm en faveur de longueurs d'onde plus décalées dans le visible semble s'imposer dans un futur proche. Par ce biais, des épaisseurs de polymères ou composites plus importantes pourraient être polymérisées en une fois. Un second aspect concerne les voies d'accès au photoamorceur. Là encore, si la mécanosynthèse a été abandonnée durant longtemps en synthèse organique, elle offre cependant une opportunité unique de synthétiser

COLLECTION DE MINÉRAUX

EXPOSITION

DU MYTHE À LA CLASSIFICATION DE MENDELÉEV

# La quête des éléments

DU 4 NOV 2019

PROLONGÉE JUSQU'AU 30 AVRIL 2021

Entrée libre

Ouvert du lundi au samedi de 13h à 18h  
Fermeture le mardi, le dimanche et les jours fériés  
Campus Pierre et Marie Curie  
4 place Jussieu, 75005 Paris

SORBONNE UNIVERSITÉ

IME

A.M.I.S. Association des amis de la collection de minéraux de Sorbonne Université

en un temps record, sans solvant et sans traitement ultérieur, des photoamorceurs hautement performants. Le développement de modes combinés (photochimique/redox ou photochimique/thermique) apparait comme une voie puissante pour l'accès aux composites. Finalement, une autre avancée significative de ces dernières années concerne le développement de systèmes amorceurs infrarouge. Grâce à une pénétration de la lumière qui peut atteindre plusieurs centimètres, des échantillons épais mais également des polymères contenant des taux de charge élevés peuvent être obtenus désormais sans difficulté. En appliquant les principes de la chimie verte à la synthèse de photoamorceurs plus propres, plus efficaces et moins gourmands en énergie pour être activés, l'avenir de la photopolymérisation est assuré pour des années.

Les auteurs remercient l'Agence nationale de la recherche, le CNRS, l'Université d'Aix Marseille et l'Université de Haute-Alsace pour le soutien constant aux projets associés aux développements de nouveaux modes de photopolymérisation.

[1] M.J. Bowden, Polymers for electronic and photoelectronic applications, in *Electronic and Photonic Applications of Polymers*, M.J. Bowden, S.R. Turner (eds), *Advances in Chemistry* vol. 218, 1988, p. 1-73.

- [2] V. Besse, M.A. Derbanne, T.N. Pham, W.D. Cook, L. Le Pluart, Photopolymerization study and adhesive properties of self-etch adhesives containing bis(acyl)phosphine oxide initiator, *Dent. Mater.*, **2016**, 32, p. 561-569.
- [3] K. Ikemura, T. Endo, Effect on adhesion of new polymerization initiator systems comprising 5-monosubstituted barbituric acids, aromatic sulfinate amides, and *tert*-butyl peroxyaleic acid in dental adhesive resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 72, p. 1655-68.
- [4] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C.P. Fik, C. Dietlin, F. Morlet-Savary *et al.*, A low migration phosphine to overcome the oxygen inhibition in new high performance photoinitiating systems for photocurable dental type resins, *Polym. Int.*, **2017**, 66, p. 504-511.
- [5] Y. Zhu, A.R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tiek, Highly luminescent 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole- (DPP-) based conjugated polymers prepared upon Suzuki coupling, *Macromolecules*, **2007**, 40, p. 6981-89.
- [6] E. Smela, G. Zuccarello, H. Kariis, B. Liedberg, Thiol-modified pyrrole monomers: 1. Synthesis, characterization, and polymerization of 1-(2-thioethyl)pyrrole and 3-(2-thioethyl)pyrrole, *Langmuir*, **1998**, 14, p. 2970-75.
- [7] J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH, **2012**.
- [8] L. Wu, J. Baghdachi, *Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications*, Wiley series on polymer engineering and technology, Wiley, **2015**.
- [9] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier *et al.*, A novel photoinitiating system producing germil radicals for the polymerization of representative methacrylate resins: camphorquinone/R<sub>3</sub>GeH/iodonium salt, *Dent. Mater.*, **2016**, 32, p. 1226-34.
- [10] M. Bouzrati-Zerelli, J. Kirschner, C.P. Fik, M. Maier, C. Dietlin *et al.*, Silyl glyoxylates as a new class of high performance photoinitiators: blue LED induced polymerization of methacrylates in thin and thick films, *Macromolecules*, **2017**, 50, p. 6911-23.
- [11] J. Kirschner, M. Bouzrati-Zerelli, J.P. Fouassier, J.-M. Becht, J.E. Klee, J. Lalevée, Silyl glyoxylates as high-performance photoinitiators for cationic and hybrid polymerizations: towards better polymer mechanical properties, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2019**, 57, p. 1420-29.
- [12] Z. Zhang, N. Corrigan, A. Bagheri, J. Jin, C. Boyer, A versatile 3D and 4D printing system through photocontrolled RAFT polymerization, *Angew. Chem.*, **2019**, 58, p. 17954-63.
- [13] A.J. Guerra, H. Lara-Padilla, M.L. Becker, C.A. Rodriguez, D. Dean, Photopolymerizable resins for 3D-printing solid-cured tissue engineered implants, *Curr. Drug Targets*, **2019**, 20, p. 823-838.
- [14] P. Garra, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, F. Dumur, D. Gigmes *et al.*, Photopolymerization processes of thick films and in shadow areas: a review for the access to composites, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, p. 7088-7101.
- [15] S. Telitel, J.C. Morris, Y. Guillaneuf, J.-L. Clément, F. Morlet-Savary *et al.*, Laser direct writing of arbitrary complex polymer microstructures by nitroxide-mediated photopolymerization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, p. 30779-86, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06339>.
- [16] A.H. Bonardi, F. Dumur, T.M. Grant, G. Noirbent, D. Gigmes *et al.*, High performance near-infrared (NIR) photoinitiating systems operating under low light intensity and in the presence of oxygen, *Macromolecules*, **2018**, 51, p. 1314-24.

Jacques LALEVÉE<sup>1,2\*</sup>, professeur, Céline DIETLIN<sup>1,2</sup>, maître de conférences, Bernadette GRAFF<sup>1,2</sup>, ingénieure d'études au CNRS, Fabrice MORLET-SAVARY<sup>1,2</sup>, chargé de recherche au CNRS, Guillaume NOIRBENT<sup>3</sup>, doctorant, Frédéric DUMUR<sup>3</sup>, maître de conférences, et Didier GIGMES<sup>3</sup>, directeur de recherche au CNRS.

<sup>1</sup> Université de Haute-Alsace, CNRS, IS2M UMR 7361, Mulhouse.

<sup>2</sup> Université de Strasbourg.

<sup>3</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, ICR UMR 7273, F-13397 Marseille, France.

\*jacques.lalevee@uha.fr