
Comparaison de différents systèmes photopolymérisables pour l'enregistrement holographique

Christiane Carré¹, Christian Ley², Xavier Allonas²

1. Laboratoire FOTON, UMR 6082, CNRS, Université de Rennes 1, ENSSAT,
6 rue de Kerampont, CS 80518, 22305 Lannion, France
christiane.carre@univ-ubs.fr

2. Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires,
Université de Haute Alsace, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France

RÉSUMÉ. Différents systèmes photoamorceurs mettant en jeu trois composants (un colorant et deux co-amorceurs, le premier étant un donneur d'électron et le second un accepteur d'électron) et destinés à la polymérisation d'un mélange d'acrylates sont ici comparés les uns aux autres en tant que support pour le stockage d'informations par holographie.

ABSTRACT. The efficiency of different combinations of dyes, amines as electron donors and electron acceptors for free radical photopolymerization of a mixture of different acrylic monomers was studied and optimized, giving rise to efficient holographic gratings.

MOTS-CLÉS : photoamorceur, réseau holographique, stockage d'informations, photopolymérisation.

KEYWORDS: photosensitizer, holographic grating, data storage, photopolymerization.

DOI:10.3166/I2M.16.1-4.61-70 © 2017 Lavoisier

1. Introduction

En holographie, le support photosensible doit être capable de mémoriser fidèlement les informations contenues dans la figure d'interférences incidente, puis de les restituer. Les systèmes photopolymérisables répondant à cet objectif mettent en jeu une réaction de polymérisation qui correspond à une étape de photoamorçage spatialement localisée. Etant soumis à un éclairage variable, l'absorption des photons incidents et, donc, la réaction chimique photoinduite sont spatialement inhomogènes, ce qui donne lieu lors de l'enregistrement de l'hologramme à l'apparition de gradients de concentration (monomère, photosensibilisateur et photoproduits). Ces gradients induisent ensuite des processus de diffusion se traduisant par des phénomènes de transport de matière intervenant dans le sens du développement de la réaction. Par utilisation d'un monomère multifonctionnel, il y a construction dans l'émulsion d'une architecture tridimensionnelle rigide présentant une répartition inhomogène de la matière. La répartition lumineuse est mémorisée sous forme de variations locales de densité de matière.

L'étude proposée repose sur la mise en commun des compétences, d'une part, du LPIM dans le domaine des systèmes photoamorceurs à deux ou trois composants et celles, d'autre part, du laboratoire FOTON concernant la création de modulation d'indice de réfraction ou d'épaisseur par microstructuration de matériaux photopolymérisables.

2. Systèmes photopolymérisables considérés

L'objectif est ici d'effectuer la synthèse des travaux portant sur l'utilisation de différents systèmes photoamorceurs à deux ou trois composants (un colorant associé à un ou deux co-amorceurs (un donneur d'électron et/ou non un accepteur d'électron). Ces systèmes ont été dissouts dans un même mélange d'acrylates et comparés les uns aux autres, les formulations étant optimisées en tant que résine pour l'enregistrement holographique (Ibrahim *et al.*, 2012, 2015). L'intérêt des systèmes 3 composants repose 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 d'eux 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 le rendement de diffraction du réseau.

Les systèmes considérés sont constitués :

- d'un colorant qui est le Rose Bengal (RB), la Safranine O (SFH+) ou de type « Bodipy » (EMP, boron-dipyromethene dye) ;

- d'une amine jouant le rôle de donneur d'électron : la N-phénylglycine (NPG), la 2,2'-bis(2-chlorophényl)-4,4',5,5'-tétraphényl-1,2'-biimidazole (CIHABI) ou l'EDB ((ethyl-4-(diméthylamino)benzoate) ;
- et d'un accepteur d'électron qui est un dérivé de la triazine (TA), un sel d'iodonium (I250) ou la CIHABI.

Le mélange de monomères jouant le rôle de matrice support est constitué :

- d'Ebecryl 1290 (acrylate hexafonctionnel) (45 %) ;
- du 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate (22,5 %) ;
- de vinyl néonanoate (22,5 %) ;
- de triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (diluant réactif) (5 %) ;
- et de la N-vinyl pyrrolidone (diluant réactif) (5 %) (Ibrahim *et al.*, 2015).

La formulation est conditionnée entre deux plaques de verre, des billes de verre calibrées étant utilisées pour obtenir une épaisseur de film de l'ordre de 18 μm . Ces échantillons conduisent à des hologrammes de phase épais et permanents, pour lesquels l'information est stockée sous forme d'une modulation d'indice de réfraction.

3. Résultats expérimentaux

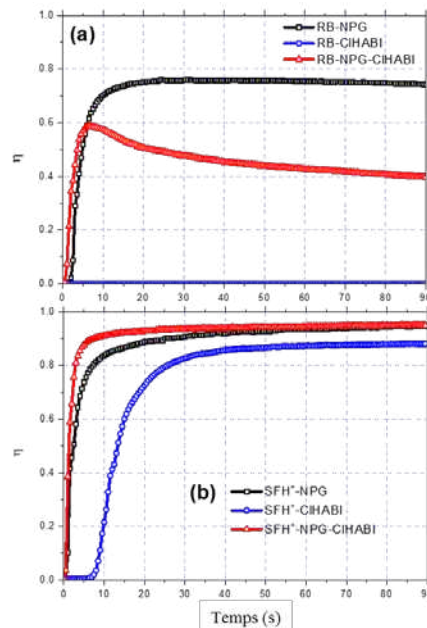


Figure 1. Evolution du rendement de diffraction au cours de la construction du réseau à 514 nm pour les systèmes à base de RB (a) ou de SF⁺ (b)

Des réseaux sinusoidaux sont créés avec ces différents systèmes photopolymérisables à 514 nm par superposition de 2 ondes planes, la période du réseau étant de $0,84 \mu\text{m}$, l'éclairement reçu de 15 mW/cm^2 et le temps de pose de 90 s. De plus, un faisceau laser He-Ne est utilisé comme faisceau sonde (633 nm). Les courbes du rendement de diffraction en fonction du temps ($\eta = f(t)$) sont ainsi enregistrées et un exemple est ci-après reporté (Ibrahim *et al.*, 2014). Chaque courbe est alors caractérisée par sa vitesse maximale de formation d'un réseau (R_η), étape reposant sur la détermination à chaque instant de la grandeur $r_\eta = d\eta/dt$.

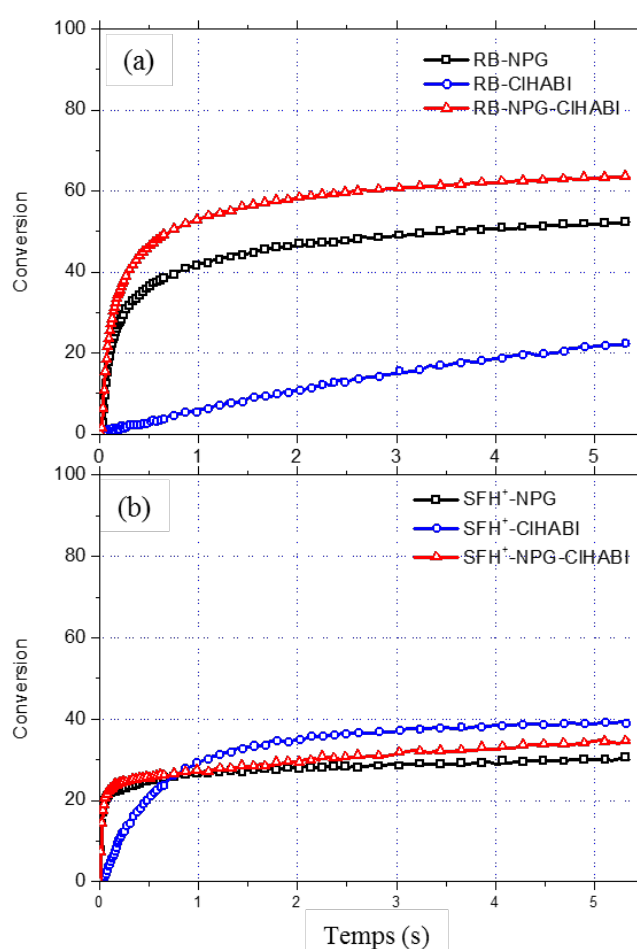


Figure 2. Évolution pour les différents systèmes photopolymérisables utilisés pour la création de réseaux holographiques du taux de conversion du monomère lors de leur irradiation homogène à 532 nm et pour un éclairement de $22,5 \text{ mW/cm}^2$ (systèmes à base de a) RB et b) SFH⁺)

Simultanément, la vitesse maximale de conversion du monomère (R_c) pour chaque photosensibilisateur est déterminée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR ; spectrophotomètre « Vertex 70 FT 38 » de Brucker Optik). Ces mesures sont effectuées à 1637 cm^{-1} . Cette approche permet de suivre en temps réel et de façon quantitative la formation des liaisons entre monomères par réaction de polymérisation au cours de l'irradiation et donc, par déduction, d'accéder à la vitesse et au taux de conversion de monomères en polymères, comme illustré ci-après (Ibrahim *et al.*, 2014).

L'ensemble des mesures effectuées par enregistrement de réseaux holographiques et par RT-FTIR a permis en particulier de tracer la courbe de la vitesse maximale de formation d'un réseau (R_η) en fonction de la vitesse maximale correspondante de conversion du monomère (R_c).

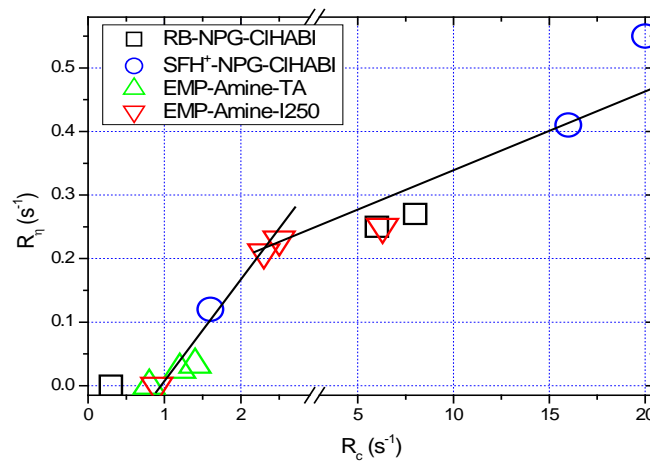


Figure 3. Vitesse maximale de formation d'un réseau (R_η) en fonction de la vitesse maximale de conversion du monomère (R_c) pour les différents systèmes photosensibilisateurs considérés

4. Interprétation

Dans chaque cas, les performances optimales sont celles des systèmes photosensibilisateurs à 3 composants, pouvant conduire à des rendements de diffraction bruts pouvant aller jusqu'à 90 % après 3s d'irradiation.

La courbe $R_\eta = f(R_c)$ correspondant à la figure 3 et caractérisant les divers systèmes photosensibles ici considérés est une fonction croissante, ce qui est un résultat 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 alors rapidement à la formation d'une modulation d'indice de réfraction dans le milieu.

Cette courbe $R_{\eta} = f(R_C)$ correspond à la mise en place d'une corrélation entre polymérisation sous irradiation homogène et création d'un réseau par action d'une figure d'interférences et peut être analysée de façon plus approfondie.

1^{ère} partie de la courbe : La première partie correspond aux systèmes pour lesquels le rendement de diffraction est nul, donc ne donnant pas naissance à un réseau. En revanche, le taux de conversion du monomère est non nul, mais inférieur à $0,9 \text{ s}^{-1}$. Ces systèmes ne sont pas microstructurables à l'échelle du micromètre par éclairage holographique, même s'ils peuvent donner lieu à une réaction de photopolymérisation sous irradiation homogène. L'étape de création des espèces actives vis-à-vis de la polymérisation est trop lente et les quelques chaînes polymères créées dans les zones claires se propagent facilement vers les zones sombres, construisant dans le milieu une structure polymère homogène : aucune variation d'indice de réfraction n'apparaît.

2^e partie. Lorsque R_C est compris entre $0,9$ et $2,5 \text{ s}^{-1}$, un réseau est créé et une relation quasi-linéaire entre les deux grandeurs peut être définie. La figure d'interférences incidente donne lieu à la construction efficace d'une modulation d'indice de réfraction. Elle est le fruit de la réaction inhomogène de polymérisation et des processus de diffusion des différentes molécules (colorant, co-amorceur et monomères) des zones sombres vers les zones claires où elles sont consommées par réaction de polymérisation. A la fin de l'enregistrement, les zones fortement irradiées correspondent à une structure polymère plus dense que celle des zones sombres et, donc, à une densité de matière plus élevée.

3^e partie. Il en est de même lorsque R_C est supérieur à $2,5 \text{ s}^{-1}$, mais une autre relation linéaire peut-être définie, correspondant à une pente de la droite plus faible. Ce résultat peut s'expliquer par les changements de viscosité que subit le milieu au cours de la polymérisation. Avant irradiation, la formulation est un liquide visqueux. La réaction de polymérisation donnant lieu à la création d'une architecture tridimensionnelle rigide induit progressivement une augmentation de la viscosité, ce qui ralentit de façon significative le processus bimoléculaire de rencontre des macro-radicaux avec une double liaison carbone-carbone n'ayant pas encore réagi. Ce phénomène est bien connu et facilement mis en évidence par RT-FTIR sous irradiation homogène (Decker, 1996 ; Decker, 2003). La polymérisation peut d'ailleurs être stoppée par vitrification du milieu et le processus de terminaison des chaînes polymère en croissance devient un processus monomoléculaire correspondant au piégeage des radicaux en croissance dans la matrice rigide. En revanche lors de la création d'un hologramme, les zones sombres sont moins

visqueuses que les zones claires et les processus de diffusion liés à la différence de concentration en amorceur et monomère favorisent la poursuite de la polymérisation, bien qu'il y ait rigidification partielle de la structure (Lawrence *et al.*, 2001 ; Gleeson *et al.*, 2009). Le changement de pente de la courbe $R_{\eta} = f(R_C)$ est ainsi attribué à la solidification du milieu mis rapidement en place et la cinétique de formation du réseau holographique est alors imposée par les processus de diffusion.

5. Évolution au cours du temps des réseaux holographiques enregistrés par photopolymérisation

Ces réseaux holographiques enregistrés au Département d'Optique de l'IMT Atlantique Bretagne-Pays de la Loire ayant été conservés avec précaution, il a été décidé de les re-tester du point de vue de leurs propriétés de diffraction. D'autres échantillons ont été pris en considération, le système photosensibilisateur mis en jeu étant le Rose Bengale (RB) associé à l'amine NPG et au même mélange de monomères, mais était aussi dissout dans la formulation un cristal liquide (Carré *et al.*, 2010). Sous irradiation holographique, ce matériau composite cristal liquide/polymère se caractérise par la formation en plus du réseau polymère d'une structure stratifiée sous forme de domaines riches et pauvres en cristal liquide. Son intérêt est qu'il possède les avantages d'un photopolymère et les propriétés d'un cristal liquide lui conférant les possibilités de commutation.

La caractérisation des réseaux holographiques repose ici sur :

- l'observation de l'irisation de la lumière blanche par le réseau ;
- la présence ou non d'opacification. Cette dernière correspond au fait que le réseau peut blanchir au cours du temps. Dans certains cas, c'est l'ensemble de l'échantillon qui peut s'opacifier, comme illustré ci-après ;
- l'étude de sa courbe de sensibilité angulaire déterminée à 633 nm.

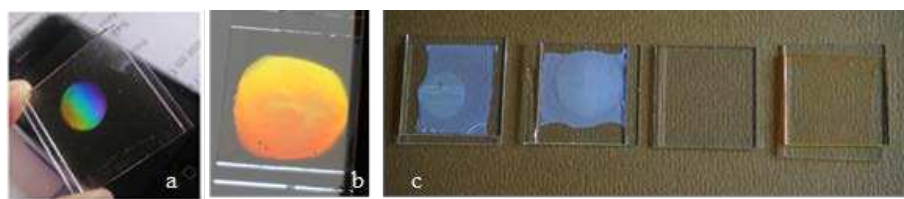


Figure 4. Caractérisation des réseaux holographiques plusieurs années après enregistrement. a) et b) Observation d'un réseau par éclairage en lumière blanche (a : système « RB+NPG », b : système « EMP+NPG+TA »). c) Mise en évidence du phénomène d'opacification des réseaux contenant un cristal liquide (système « RB+NPG » pour les 2 premières images), puis réseau transparent (« RB+NPG ») et transparent, mais encore coloré (« EMP+NPG+TA »)

L'étude des courbes de sensibilité angulaire a mis en évidence des rendements de diffraction de l'ordre de 75 % correspondant à une modulation d'indice de réfraction comprise entre 6 et 7×10^{-3} pour les systèmes « RB+NPG » ou « EMP+NPG+TA », les réseaux ayant été enregistrés il y a 5 ans, voire 8 ans.

Le phénomène d'opacification est systématiquement observée pour les échantillons contenant du cristal liquide, réseaux créés entre 2006 et 2010. Ceci peut être attribué aux gouttelettes de cristal liquide qui ont tendance au cours du temps à se regrouper, donc à grossir et à rendre finalement le milieu diffusant (Matsumoto *et al.*, 1999). Lors de l'enregistrement d'un réseau dans le composite, il y a migration des molécules de cristal liquide vers les zones correspondant au plus faible taux de polymérisation pour des raisons de solubilité, puis regroupement de ces molécules sous forme de nano-gouttelettes (séparation de phase), ce qui permet d'induire une modulation d'indice de réfraction plus élevée (Carré *et al.*, 2010 ; Massenot *et al.*, 2004). Ceci est en accord avec le fait que l'opacification de l'échantillon soit observable dans et à l'extérieur du réseau : le cristal liquide présent dans la formulation, qui est toujours liquide en dehors de la zone correspondant au réseau, peut migrer et se regrouper, sachant que sa concentration dans le mélange de monomères correspond à un optimum proche de la limite de solubilité.

Pour les réseaux ne contenant pas de cristal liquide, l'opacification peut être observée si le rendement de diffraction initial était supérieur à 40 %, mais ce n'est pas systématique. Ce résultat peut être expliqué par la relaxation des contraintes mécaniques stockées dans le système lors de la création du réseau. Ces contraintes sont en particulier à l'origine de l'apparition d'un relief en surface du réseau après séparation des deux substrats de verre, entre lesquels la formulation est prise en sandwich. Ce relief peut être analysé par AFM et les études mettent en évidence des modulations d'épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (Ibrahim *et al.*, 2014 ; Soppera *et al.*, 2005). Lorsque le réseau est conservé sans être séparé de ses deux substrats, ces contraintes liées à la juxtaposition de zones très denses et de celles correspondant à une plus faible densité de matière (= zones sombres qui se sont partiellement évidées suite aux processus de transport et correspondant à une structure moins réticulée) finissent au cours du temps par se relaxer, de façon à aller vers un état d'équilibre. Cela peut conduire à un processus de regroupement d'une part des petites molécules, plus particulièrement des monomères, et, d'autre part, des chaînes polymères, donc à une ségrégation des espèces et à la formation de gouttelettes de monomère dans le réseau polymère qui diffusent la lumière. Plus leur diamètre est important, plus l'opacification du milieu est élevée.

Afin de limiter cette évolution, une étape de prépolymérisation peut être mise à profit, pour créer avant enregistrement du réseau une structure tridimensionnelle rigide, comme cela était le cas des réseaux inscrits dans le PETA, monomère triacrylique utilisable pour l'enregistrement holographique (Jradi *et al.*, 2005). Mais, cette solution impose la définition d'un optimum car pré-rigidifier l'émulsion limite simultanément la modulation d'indice de réfraction inscriptible et ralentit le processus de formation du réseau.

Par ailleurs, cette analyse paraît cohérente si un parallèle est établi avec les matériaux sol-gel hybride. Les microstructures créées par réaction de photopolymérisation sont dans ce cas stabilisées par la présence simultanée de la seconde architecture liée aux extrémités minérales des molécules. Ainsi, les composants optiques diffractifs correspondant peuvent être conservés et utilisés sans qu'il n'y ait opacification (Feuillade *et al.*, 2004 ; Chan Yong *et al.*, 2011).

6. Conclusion

Nous avons montré au cours de l'étude que, du point de vue photochimique, l'élément clé lié à l'enregistrement d'un réseau holographique par réaction de photopolymérisation n'est pas directement lié à la nature du photosensibilisateur, mais au nombre de radicaux libres créés par le système photosensible et capables d'amorcer la polymérisation du mélange de monomères. Des systèmes très performants peuvent être proposés, mais l'étude de la stabilité à long terme de ces réseaux montre qu'un optimum doit être défini, sachant qu'une structure polymère tridimensionnelle rigide présente dans les zones claires et sombres est nécessaire, afin de limiter l'évolution du réseau holographique au cours du temps.

Remerciements

Les auteurs remercient le département d'Optique de l'IMT Atlantique Bretagne-Pays de la Loire pour leur avoir donné la possibilité d'enregistrer tous ces réseaux holographiques.

Bibliographie

- Carré C., Chevallier R., Mailhot B., Rivaton A. (2010). Understanding microstructure development in holographic polymer-dispersed liquid crystals. *Basics and applications of photopolymerization reactions*, vol. 3, Research Signpost: Trivandrum, India, p. 175-84.
- Chan Yong A., Heggarty K., Carré C., Battarel D. (2011). Rapid prototyping of diffractive optical elements in microstructured sol-gel hybrid material. *Proc. of 2nd EOS Conference on Manufacturing of Optical Components (EOSMOC'11)*, p. 4376.
- Decker C. (1996). Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Prog. Pol. Sci.*, vol. 21, p. 593-650
- Decker C. (2003). Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromol. Rap. Com.*, vol. 23, p. 1067-93.
- Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Mager L., Carré C., Fort A. (2004). Photopatterning of hybrid sol-gel glasses: generation of volume phase gratings under visible light. *Chem. Phys. Letters*, vol. 398, p. 151-56.

- Gleeson M.R., Sheridan J.T. (2009). A review of the modelling of free-radical photopolymerization in the formation of holographic gratings. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, vol. 11, p. 024008.
- Ibrahim A., Ley C., Allonas X., Tarzi O.I., Chan Yong A., Carré C., Chevallier R. (2012). Optimization of a photopolymerizable material based on a photocyclic initiating system using holographic recording. *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 11, p. 1682-1690.
- Ibrahim A., Ley C., Allonas X., Carré C., Pillin I. (2014). Tailoring 3-component photoinitiating systems for use as efficient photopolymerizable holographic material. *J. Display Technol.*, vol. 10, p. 456-63.
- Ibrahim A., El Fouhaili B., Chan Yong A., Ley C., Allonas X., Carré C. (2015). Optimization of a Safranine O three component photoinitiating system for use in holographic recording. *Canadian J. Chem.*, vol. 93, p. 1345-1353.
- Jradi S., Feuillade M., Soppera O., Carré C. (2005). Advance in the comprehension of the microstructuration by light of polymerizable materials. *Photorefractive Effects, Materials, and Devices, OSA Trends in Optics and Photonics*, vol. 99, p. 357-62.
- Lawrence J.R., O'Neill F.T., Sheridan J.T. (2001). Photopolymer holographic recording material. *Optik*, vol. 112, p. 449-463.
- Massenot S., Kaiser J.L., Chevallier R., Renotte Y. (2004). Study of the dynamic formation of transmission gratings recorded in photopolymers and holographic polymer-dispersed liquid crystals. *Applied Optics*, vol. 43, p. 5489-5497.
- Matsumoto S., Sugiyama Y., Sakata S., Hayashi T. (1999). Light processing and optical devices using nano-sized droplets of liquid crystal dispersed in polymer. *J. Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 10, p. 489-492.
- Soppera O., Carré C. (2005). Pulsed force mode AFM characterization of photopatterned polymers films. *Proc. 5th IEEE Conference on Nanotechnology*, vol. 2, p. 705-08.