

N°d'ordre : 4660



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Antoine CHARBONNIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : POLYMÈRES

## **Synthèse et caractérisation d'encres électrophorétiques pour la réalisation de papier électronique couleur**

Directeurs de thèse: Prof. Georges Hadziioannou, Dr Cyril Brochon

Soutenue le 12 décembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. CHAUMONT Philippe, Professeur, Université de Lyon 1  
Mme SAVE Maud, Chargé de recherche/HDR, Université de Pau  
M. NAVARRO Christophe, Ingénieur de recherche, Arkema GRL Lacq  
M. ILIOPOULOS Ilias, Directeur de recherche, ESPCI Paris  
M. CRAMAIL Henri, Professeur, Université Bordeaux1  
M. HADZIOANNOU Georges, Professeur, Université Bordeaux1  
M. BROCHON Cyril, Maître de conférence, Université Bordeaux1  
M. CLOUTET Eric, Directeur de recherche, Université Bordeaux1

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse  
Invité



## Remerciements

*La toute fin de cette thèse approchant, je tiens tout d'abord à remercier M. Henri Cramail, Professeur de l'université Bordeaux 1 et directeur du LCPO, qui m'a accueilli agréablement au sein de son laboratoire pendant ces 3 ans.*

*J'aimerais aussi remercier la Région Aquitaine pour avoir financé ce projet de recherche de trois ans sur ce sujet passionnant que sont les encres électrophorétiques.*

*Je voudrais remercier dans un second temps mes directeurs de thèse, M. Georges Hadziioannou, Professeur de l'université bordeaux 1 et M. Cyril Brochon, Maître de conférences de l'université Bordeaux 1, de m'avoir suivi tout au long de ce travail de thèse. J'ai pu profiter de leur grande expérience ainsi que de leurs conseils et enthousiasme pendant tout le déroulement des recherches ainsi que pendant la période de rédaction du manuscrit. Merci encore une fois à vous.*

*Je souhaite remercier aussi les membres du jury qui ont bien voulu juger ce travail de thèse et plus particulièrement mes rapporteurs Mme Maud Save, chargé de recherche à l'université de Pau , et M. Philippe Chaumont, Professeur de l'université de Lyon 1. Leurs critiques constructives lors de la discussion qui a suivi ma soutenance m'ont permis d'améliorer ma vision du sujet et de continuer mes recherches dans la bonne direction.*

*Je tiens aussi à remercier Arkema, à travers M. Christophe Navarro, pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter autant en conseils scientifiques qu'en aide logistique pour obtenir des produits chimiques d'Arkema. Merci aussi au laboratoire IETR avec M. Jean-Philippe Gauthier et M. Tayeb Mohammed-Brahim pour leur aide sur la partie dispositif de cette thèse.*

*De plus j'aimerais dire un grand merci à tous les permanents du LCPO et plus particulièrement ceux du B8 que j'ai eu l'occasion de côtoyer et qui ont toujours été prêt à discuter avec moi quand j'en avais besoin. Je citerai entre autres : Eric Cloutet, Daniel Taton, Michèle Schappacher, Olivier Sandre, Gilles Pecastaings, Guillaume Fleury, Mélanie Bousquet, Aude Manson,...*

*C'est maintenant le moment de remercier des personnes qui ont beaucoup compté pour moi tout au long de mon passage au laboratoire, je veux bien sûr parler de tous mes collègues et amis (post-docs, thésards, stagiaires,...) du labo pour la bonne ambiance et le soutien qu'ils m'ont apportés, ce qui m'a permis de passer une thèse particulièrement agréable pendant trois ans quelle que soit l'avancée de mes travaux. Je pense notamment (et en vrac) à Maréva et Katerina (toujours prêtes à me suivre quelles que soit la nature des idées farfelues qui germent dans ma tête), Bertrand (mon partenaire informatique du labo et de jeux en dehors), Célia (rock'n'roll power !!), Yannick (3<sup>ème</sup> membre de la team info), Carine (ma chère collègue Charine), Chrystilla (toujours prête à danser), Jun (Mr. no-limite), Jules (ma maison est en carton...), Paul (j'aime ton humour décapant), Nico (et ses beaux cheveux), Déborah (ma petite nouvelle thésarde) et bien sûr tous les autres pour avoir animé ma vie durant cette période de m'avoir permis de rire en toutes circonstances. J'allais presque oublier mes amis en dehors du labo mais ceux-ci se reconnaîtront autant ceux de la danse que les autres (Nico, Lulu, Arnaud, Amandine, Jo, Alexis,..), et bien sûr Mariel (bahay kubo....) pour m'avoir supporté durant cette fin de thèse.*

*Enfin je dédicace cette thèse à mes parents, mes frères, à ma grand-mère et aussi à mon grand père décédé durant cette époque. Un énorme merci à vous autant pour avoir participé à la correction de ce manuscrit de thèse que pour m'avoir écouté en parler de manière récurrente.*

## Table des matières

<b>Liste des abréviations</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1: Etat de l'art</b>	<b>9</b>
<b>1. Les dispositifs EPIDs</b>	<b>10</b>
1.1. Principe	10
1.2. Eléments constitutifs	12
1.3. Encre électrophorétique	13
1.4. Encapsulation de l'encre électrophorétique	21
<b>2. Synthèse de particules électrophorétiques</b>	<b>27</b>
2.1. Stratégies de synthèse en milieu hétérogène	28
2.2. Synthèse de particules électrophorétiques polymères	34
2.3. Particules électrophorétiques hybrides	36
<b>3. Objectifs et organisation de la thèse</b>	<b>39</b>
3.1. Objectifs	39
3.2. Organisation du manuscrit de thèse	41
<b>Références</b>	<b>43</b>

<b>Chapitre 2: Polymérisation en dispersion en milieu organique de monomères fonctionnels</b>	<b>47</b>
<b>1. Etat de l'art</b>	<b>48</b>
<b>2. Synthèse de macroamorceurs polyacrylates</b>	<b>50</b>
<b>3. Polymérisation en dispersion organique</b>	<b>53</b>
3.1. Influence du choix du système monomère/solvant/polymère	54

3.2. Influence de la masse molaire du macroamorceur _____	59
3.3. Influence du ratio monomère/macroamorceur sur la taille des particules _____	60
3.4. Utilisation d'un coamorceur _____	63
3.5. Réticulation des particules _____	66
3.6. Coloration des particules _____	68
<b>4. Conclusion _____</b>	<b>70</b>
<b>Références _____</b>	<b>72</b>
<b>Partie expérimentale _____</b>	<b>74</b>

### ***Chapitre 3: Synthèse de particules électrophorétique hybrides \_\_\_\_\_ 76***

<b>1. Modélisation des caractéristiques idéales d'une particule électrophorétique hybride _____</b>	<b>78</b>
<b>2. Synthèse de particules électrophorétiques hybrides _____</b>	<b>81</b>
2.1. Pigments _____	82
2.2. Modification de surface _____	84
2.3. Encapsulation des pigments par polymérisation _____	90
2.4. Comportement électrophorétique _____	109
<b>3. Conclusion _____</b>	<b>114</b>
<b>Références _____</b>	<b>116</b>
<b>Partie expérimentale _____</b>	<b>117</b>

### ***Chapitre 4: Réalisation d'un dispositif électrophorétique et innovation vers la couleur \_\_\_\_\_ 121***

<b>1. Vers des afficheurs EPID couleur à haut contraste _____</b>	<b>122</b>
1.1. Contexte et concept de l'innovation _____	122
1.2. Réalisation de l'encre multi-couleur _____	125

1.3. Conclusion	131
<b>2. Réalisation d'un dispositif EPID</b>	<b>132</b>
2.1. Microcellules à base de résine SU-8	133
2.2. Matrices de TFTs pour la commande de l'affichage	139
2.3. Réalisation d'un dispositif complet	143
<b>3. Conclusion</b>	<b>144</b>
<b>Références</b>	<b>146</b>
<b>Partie expérimentale</b>	<b>147</b>
<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b>	<b>150</b>
<b><i>Annexes</i></b>	<b>155</b>



## Liste des abréviations

**4VP** : 4-vinylpyridine

**AA** : acide acrylique

**AIBN** : 2,2'-(E)-diazène-1,2-diylbis(2-méthylpropanenitrile)

**ATG** : analyse thermogravimétrique

**BB** : blocbuilder™

**CMY** : cyan magenta jaune

**Đ** : dispersité

**DLS** : diffusion dynamique de la lumière

**DMAEMA**: méthacrylate de diméthylaminoéthyle

**DMSO**: diméthylsulfoxyde

**DVB** :divinylbenzène (mélange d'isomères)

**EGDMA** : diméthacrylate d'éthylène glycol

**EPID** : afficheur utilisant la technologie électrophorétique

**HLB** : balance hydrophile/hydrophobe

**ITO**: oxyde d'indium-étain

**LCD** : afficheur à cristaux liquides

**Ma(AL)** : macroamorceur à base de poly(acrylate de n-lauryle)

**Ma(EHA)** : macroamorceur à base de poly(acrylate de 2-éthylhexyle)

**MEB** : microscopie électronique à balayage

**MMA**: méthacrylate de méthyle

**Mn** : masse molaire moyenne en nombre

**Mw** : masse molaire moyenne en masse

**NAD** : dispersion en milieu non-aqueux

**NMRP** : polymérisation radicalaire assistée par les nitroxydes.

**OLED**: diode électroluminescente organique

**P4VP** : poly(4-vinylpyridine)

**PAL** : poly(acrylate de n-lauryle)

**PECVD** : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

**PED**: exposition post-cuisson

**PEHA** : poly(acrylate de 2-éthylhexyle)  
**PEN** : polynaphtalate d'éthylène  
**PET**: polyéthylène téréphtalate  
**PS** : polystyrène  
**PVP** :polyvinylpyrrolidone  
**RGB** : rouge vert bleu  
**RMN** : résonance magnétique nucléaire  
**SDS**: dodécylsulfate de sodium  
**SEC** : chromatographie d'exclusion stérique  
**SPAN 80** : sorbitane monoléate  
**tBuA** : acrylate de tertiobutyle  
**TDI**: 2,4-diisocyanate de toluene  
**TEA**: triéthylamine  
**TEM** : microscopie électronique en transmission  
**TEOS** : tétraéthylorthosilicate  
**TFA** : acide trifluoroacétique  
**TFT** : transistor couche mince  
**THF** : tétrahydrofurane  
**TPM** : méthacrylate de triméthoxysilyl-propyle  
**VSM** : magnétométrie à échantillon vibrant

---

---

# Introduction générale

---

---

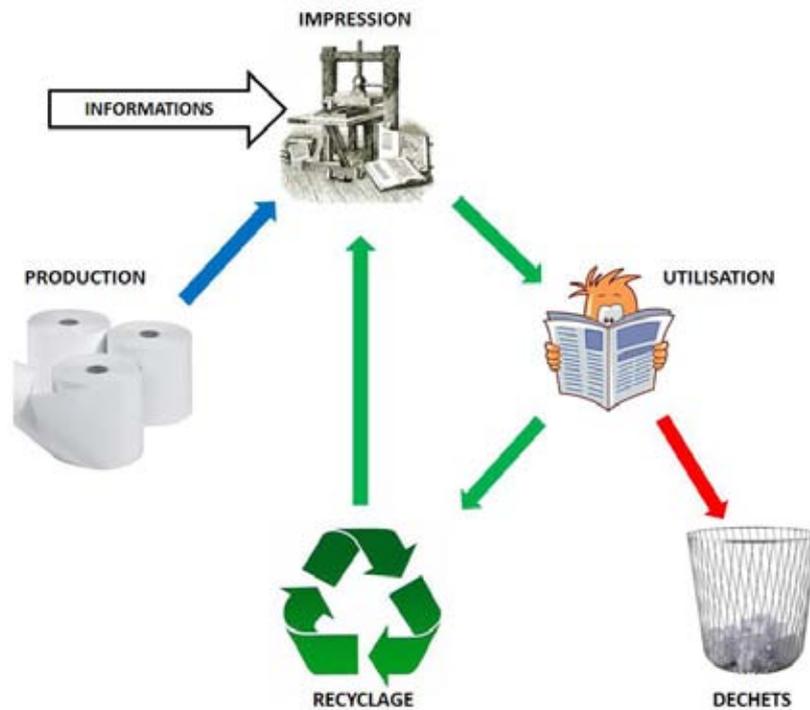


A l'heure actuelle, la quantité d'informations numériques créée, captée ou dupliquée dans le monde connaît une croissance exponentielle due à l'utilisation de plus en plus fréquente d'appareils électroniques (ordinateurs, téléphones, TV, appareils photo numériques,..) et du réseau internet dans la vie de tous les jours (e-mail, jeux vidéos, partages de fichiers)<sup>1</sup>. Implicitement les technologies d'affichage de ces informations numériques sont directement impactées par cette évolution. C'est pourquoi la création de nouveaux supports pour consulter ces données ainsi que l'amélioration de ceux déjà existants est un domaine de recherche très actif.

Il existe deux grandes catégories dans les supports d'affichages : d'une part les supports non réinscriptibles et d'autre part ceux qui permettent de mettre à jour leurs informations affichées. Dans la première catégorie on trouve le papier imprimé par xylographie, découvert par les chinois en 105, puis plus tard en Occident par Gutenberg en 1440. Même si les techniques d'imprimerie ont évolué depuis, le mode de réalisation reste le même. Sur une surface de papier on dépose une encre colorée qui va représenter l'information qu'on souhaite transmettre. Lorsque le papier est exposé à la lumière ambiante, la réflexion du rayonnement à la surface va permettre aux utilisateurs de voir les motifs imprimés. On dit que ce support est un moyen d'affichage de type réfléchissant car il ne produit pas de lumière lui-même et se contente d'utiliser la luminosité ambiante. Ceci lui permet d'avoir certaines caractéristiques optiques telles qu'un angle de visibilité proche de 180° ainsi qu'un confort important en utilisation prolongée (sous des conditions adéquates de luminosité).

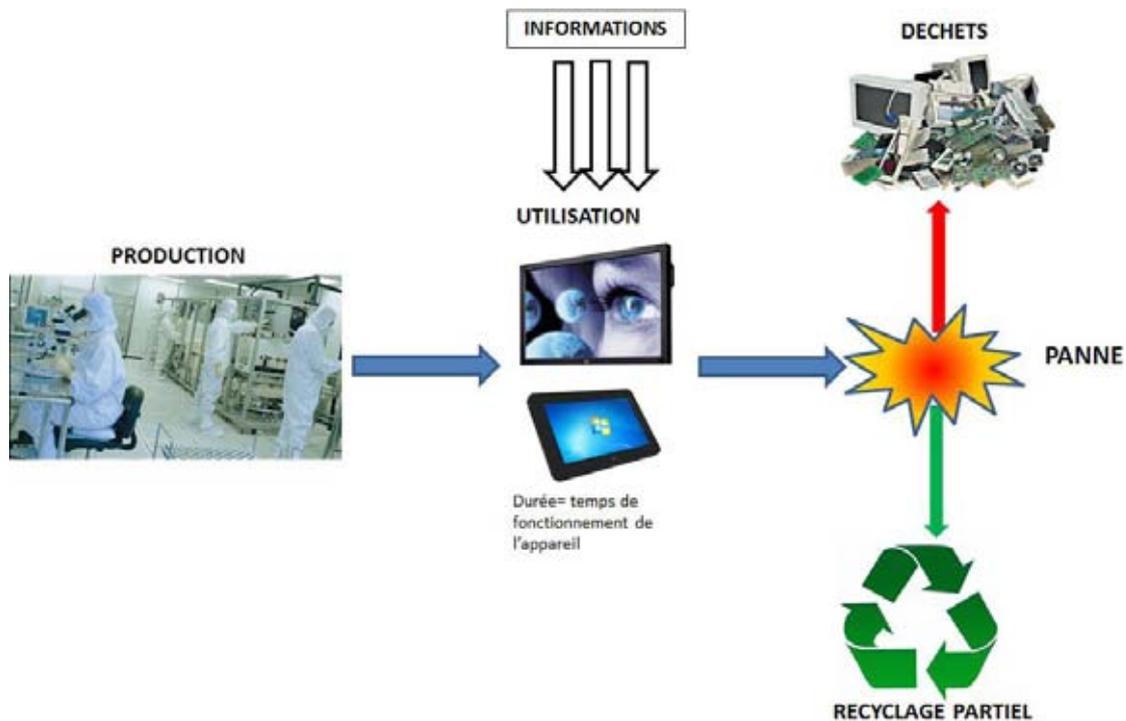
De plus les techniques de fabrication de ce matériau sont bien maîtrisées, simples et économiques permettant une production à grande échelle. L'inconvénient majeur de cette

technologie d'affichage est qu'une fois l'impression achevée, le seul moyen de changer totalement le contenu du support est de le recycler (voir fig.1).



**Fig.1** Le cycle d'utilisation d'un journal

La deuxième catégorie d'afficheurs est celle qui englobe toutes les technologies dites émissives (LCD, OLED,...). Le LCD et les OLED ont pourtant des principes de fonctionnement très différents. Le premier utilise des cristaux liquides (molécules changeant d'organisation sous l'effet d'une différence de potentiel) alors que les secondes sont des diodes formées de couches semi-conductrices organiques organisées entre deux électrodes. Néanmoins ces afficheurs ont des points communs au niveau de leurs propriétés : ils peuvent changer les informations affichées un très grand nombre de fois et de manière rapide. Ils nécessitent d'être constamment alimentés en énergie pour fonctionner, ont un angle de visibilité peu élevé et sont chers à produire du fait de la sensibilité de leur technologie à l'environnement extérieur (utilisation de salles blanches). De plus, le poids de ces appareils ainsi que leur fragilité sont élevés, principalement en raison de l'utilisation de matériaux rigides ayant une densité importante (comme le verre par exemple).



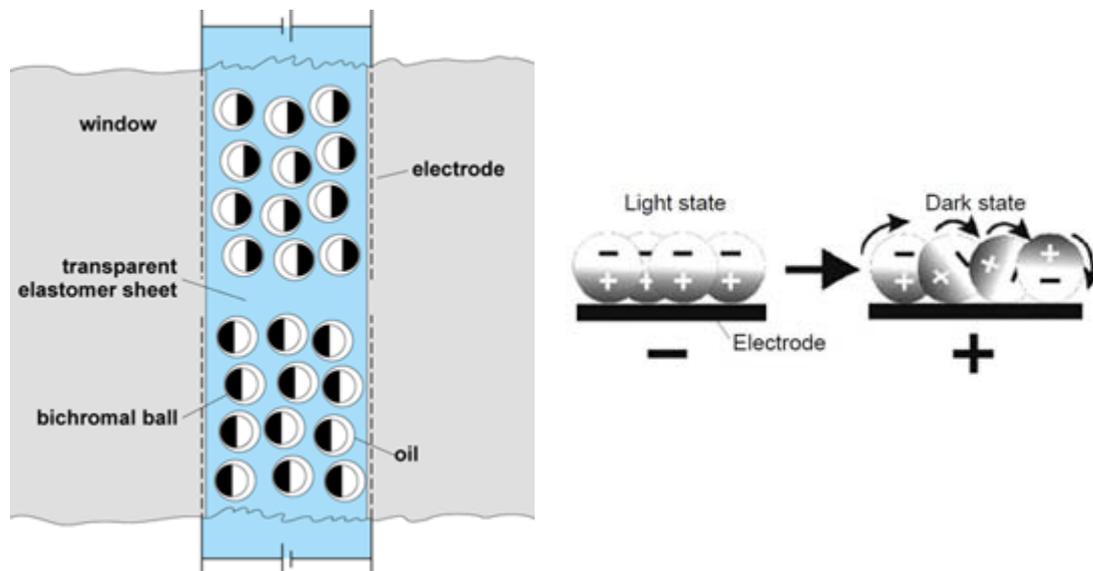
**Fig.2** Cycle d'utilisation d'un afficheur numérique (téléviseur, tablette,..)

L'idée d'un dispositif réunissant les qualités des deux catégories d'afficheurs précédentes est naturellement venue aux ingénieurs et aux chercheurs et a donné naissance à ce qu'on appelle aujourd'hui le papier électronique<sup>2-4</sup>. Les caractéristiques idéales voulues pour un papier électronique sont :

- un affichage de type réfléchissant et des qualités optiques semblables à celles du papier imprimé.
- La possibilité d'afficher de manière réversible des informations.
- Un coût de production bas et un procédé qui permettent d'accéder aisément à de grandes surfaces.
- Une consommation énergétique très faible.
- Un poids, une résistance aux chocs et une flexibilité proches de celle du papier imprimé.

Pour arriver à réaliser ce papier électronique idéal, les recherches académiques et industrielles se sont concentrées sur plusieurs technologies différentes. Historiquement le tout premier papier électronique date des années 70. Il s'agit du « Gyricon » mis au point

par le centre de recherche de XEROX. Cet afficheur utilise des particules Janus bicolores qui pivotent, sous l'application d'un champ électrique, dans des cavités en verre ou dans des films de polymères solubilisés dans des huiles<sup>4,5</sup>.



**Fig.3** Afficheur Gyrotron de XEROX

Les différentes cavités contenant les billes sont enserrées entre deux électrodes qui vont permettre d'appliquer le champ électrique. A cause de forces d'adhésion existantes entre les particules et la paroi des cavités, le champ électrique doit dépasser un certain seuil afin que commence à s'amorcer le mouvement de rotation des billes. Cela permet, à l'arrêt du champ, que les sphères restent en place et que l'image affichée ne s'efface pas. On peut qualifier en cela le Gyrotron d'afficheur « bistable ». Ce terme de « bistabilité de l'afficheur » est une caractéristique que l'on retrouve dans tous les dispositifs aspirant à réaliser le papier électronique. Dans le domaine des écrans électrophorétiques, un afficheur est qualifié de bistable (ou multistable) lorsqu'il possède deux états optiques (ou plus) et s'il est capable de les conserver stables une fois que l'alimentation électrique du dispositif a été coupée. La « stabilité » de l'état optique est une notion qui va dépendre de l'application visée. Un afficheur qui conserve son état optique pendant quelques minutes, quelques heures ou quelques jours peut ainsi être qualifié de bistable. Le Gyrotron remplit parfaitement ces critères et pourtant cette technologie n'est plus utilisée à l'heure actuelle.

L'explication de l'abandon de ce type de dispositif vient de la découverte d'un problème au niveau de la rotation des sphères, ne permettant pas d'avoir un maximum de contraste d'affichage. En effet la force électrostatique, permettant aux sphères chargées de pivoter, subit une forte décroissance quand on approche de la fin de la rotation d'où un contraste moins important. Quelques problèmes de stabilité colloïdale ont aussi été observés<sup>6</sup>.

Suite à cette invention, les recherches se sont orientées dans de multiples directions et ont abouti en plusieurs technologies pour le papier électronique dont font partie les afficheurs EPIDs (ElectroPhoretic Image Displays).

Dans la suite du manuscrit, nous allons nous consacrer sur la technologie existante la plus présente sur le marché, les afficheurs fonctionnant sur le principe de l'électrophorèse. L'état de la technique pour ces dispositifs sera effectuée dans un premier chapitre, puis la mise au point d'un outil pour la synthèse d'encre électrophorétique sera décrite dans une deuxième partie. Le troisième chapitre montrera l'utilisation de cette méthode appliquée à la synthèse de particules hybrides possédant un comportement électrophorétique. Finalement, une innovation pour la production de papier électronique couleur sera présentée ainsi que notre avancement quant à la fabrication d'un démonstrateur.

## REFERENCES

1. J. F. Gantz, in *IDC white paper*, IDC, 2008.
2. I. Ota, J. Ohnishi and M. Yoshiyama, *Proceedings of the IEEE*, 1973, **61**, 832-836.
3. A. L. Dalisa, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1977, **ED-24**, 827-834.
4. N. K. Sheridan and M. A. Berkovitz, *Proc. Soc. Information Display*, 1977, **18**, 289.
5. T. Pham, N. Sheridan and R. Sprague, *SID Digest*, 2002, **33**, 119.
6. B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa and J. Jacobson, *Nature*, 1998, **394**, 253-255.

---

Chapitre 1 :

Etat de l'art

---



## SOMMAIRE CHAPITRE 1

<b>1. LES DISPOSITIFS EPIDS</b>	<b>10</b>
1.1. Principe	10
1.2. Eléments constitutifs	12
1.3. Encre électrophorétique	13
1.3.1. Mobilité électrophorétique	13
1.3.2. Milieu électrophorétique	16
1.3.3. Stabilité des particules	18
1.4. Encapsulation de l'encre électrophorétique	21
1.4.1. Préparation de microcapsules	22
1.4.2. Pixellisation	25
<b>2. SYNTHÈSE DE PARTICULES ELECTROPHORETIQUES</b>	<b>27</b>
2.1. Stratégies de synthèse en milieu hétérogène	28
2.1.1. Polymérisation en émulsion	28
2.1.2. Polymérisation en dispersion	31
2.1.3. Polymérisation en suspension	33
2.2. Synthèse de particules électrophorétiques polymères	34
2.3. Synthèse de particules hybrides	36
2.3.1. Les pigments	36
2.3.2. Modification de surface	37
2.3.3. Encapsulation des pigments	38
<b>3. OBJECTIFS ET ORGANISATION DE LA THESE</b>	<b>39</b>
3.1. Objectifs	39
3.2. Organisation du manuscrit de thèse	41

Parmi les différentes technologies possibles pour réaliser le papier électronique, les afficheurs EPIDs sont aujourd'hui commercialement les plus répandus. Amazon, Fnac, Cybook, et bien d'autres marques utilisant ce procédé sont aujourd'hui sur le marché du livre numérique. Ce secteur étant dans une phase de croissance (49M€ en 2009-2010, 52.9M€ en 2010-2011), il convient de développer des afficheurs attractifs qui accompagneront les besoins du public tout au long des années futures. L'innovation en matière d'affichage EPID a été ces dernières années concentrée autour de quelques grandes entreprises (E-ink, SIPIX,..) et principalement sur des applications noir et blanc (encre de 4<sup>ème</sup> génération pour E-ink en 2010). Les années 2011-2012 ont vu la promesse de dispositifs couleurs bientôt commercialisés et malgré les différents prototypes présentés, aucun ne l'a encore été réellement au niveau mondial. La conclusion de cela est qu'il reste un long chemin à parcourir pour arriver à produire de manière industrielle des dispositifs possédant des caractéristiques semblables à nos journaux et magazines actuels. Pour cela, d'autres innovations doivent être réalisées d'où l'intérêt de continuer la recherche sur ce sujet.

Etant au croisement de différents domaines scientifiques tels les systèmes colloïdaux, l'optique ou encore la chimie des polymères, la réalisation d'encres électrophorétiques implique une connaissance fondamentale de ces sciences ainsi que leur amélioration pour pouvoir évoluer. L'état de l'art que nous allons réaliser ci-dessous va permettre de mieux comprendre où sont à l'heure actuelle les défis technologiques et scientifiques ainsi que l'avancée de la technique concernant les afficheurs EPIDs et la production d'encres électrophorétiques.

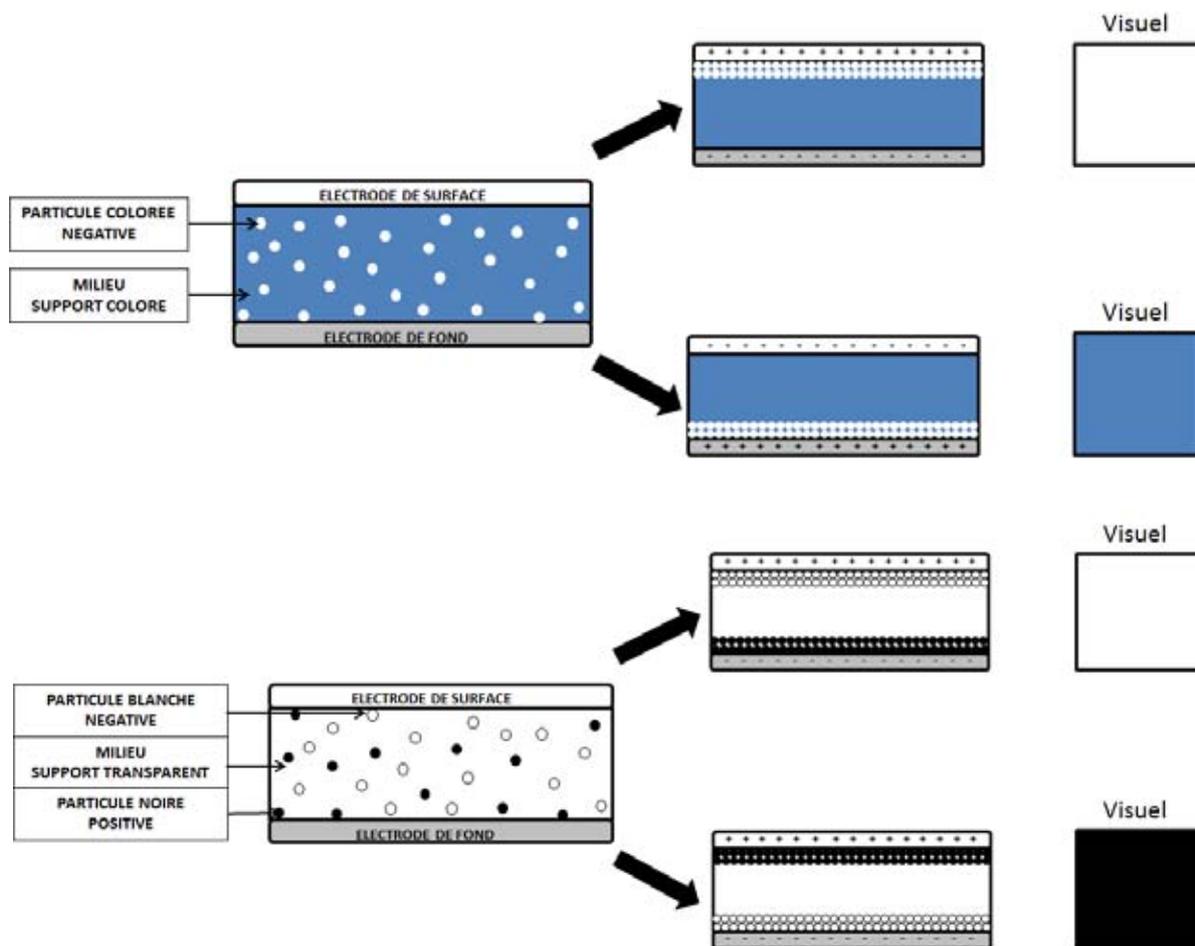
## **1. Les dispositifs EPIDs**

### **1.1. Principe**

Le principe d'un afficheur EPID (EPID pour ElectroPhoretic Image Display) est basé sur la migration de particules chargées suspendues dans un milieu isolant, le tout confiné entre deux électrodes : l'électrode de surface, transparente afin que l'image affichée puisse être vue et l'électrode du fond permettant l'adressage et le découpage en plusieurs pixels indépendants de l'écran du dispositif. Sous application d'un champ électrique produit par la

différence de charge des électrodes, les particules se retrouvent attirées par des forces électrostatiques vers l'une ou l'autre des parois de la cellule selon leur polarité. Elles forment se faisant, une couche solide couvrant les électrodes et ainsi permettent à l'utilisateur regardant à travers l'électrode de surface de voir l'image affichée.

On peut différencier deux types de dispositifs EPIDS : ceux comprenant une particule de couleur chargée dans un milieu coloré et ceux comprenant deux particules de différentes couleurs et de charges opposées suspendues dans un milieu transparent<sup>1, 2</sup>. Des déclinaisons de ces deux types d'EPIDs sont possibles tels que ceux comportant par exemple une particule chargée et une neutre dans un milieu coloré. L'état de l'art montre que la majorité des afficheurs sont plutôt du 2<sup>ème</sup> type. En effet ceux-ci permettent d'afficher n'importe quel type de couleur avec un haut contraste<sup>3</sup> (commerciallement du noir et blanc), les particules à la surface masquant totalement celles du fond (voir fig.3).

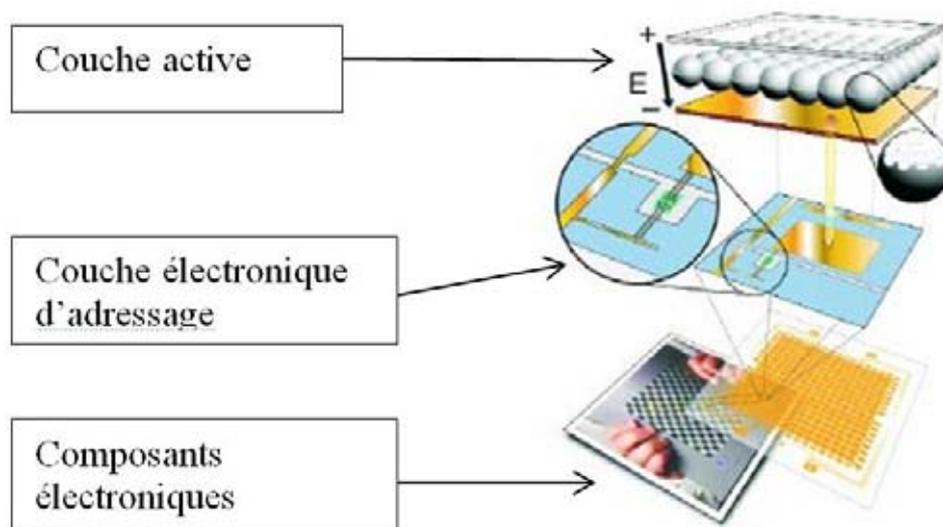


**Fig.3** Principe de fonctionnement d'un afficheur EPID a) à une particule b) à 2 particules.

Une fois la migration des particules achevée, l'alimentation électrique des électrodes est coupée et les particules de par leur caractère bistable restent suffisamment en place pour maintenir l'image affichée. Les propriétés fondamentales pour un afficheur EPID se situent au niveau du contraste de l'affichage, de la rapidité de réponse et de la stabilité de son image au repos (sans alimentation électrique). Toutes ces spécificités sont directement dépendantes de la façon dont sont constituées les particules actives de l'encre. En effet c'est de par leur vitesse de migration (basiquement reliée à leur charge, leur diamètre,...), leur stabilité, leur opacité ainsi que leur capacité à diffracter la lumière que le dispositif finit par avoir un rendu mimant le papier imprimé.

## 1.2. Eléments constitutifs

Un dispositif EPIDs est constitué principalement d'une partie optiquement active commandée par un socle électronique autour duquel viennent se greffer les composants additionnels de l'appareil dans lequel l'afficheur est intégré (disque dur, puce wi-fi, processeur par exemple dans le cas d'une liseuse électronique). La couche active comprend une électrode de surface et une électrode de fond entre lesquelles est scellée l'encre électrophorétique. Cette encre électrophorétique peut constituer elle-même une couche solide à part entière selon son mode d'encapsulation (cf paragraphe sur l'encapsulation).



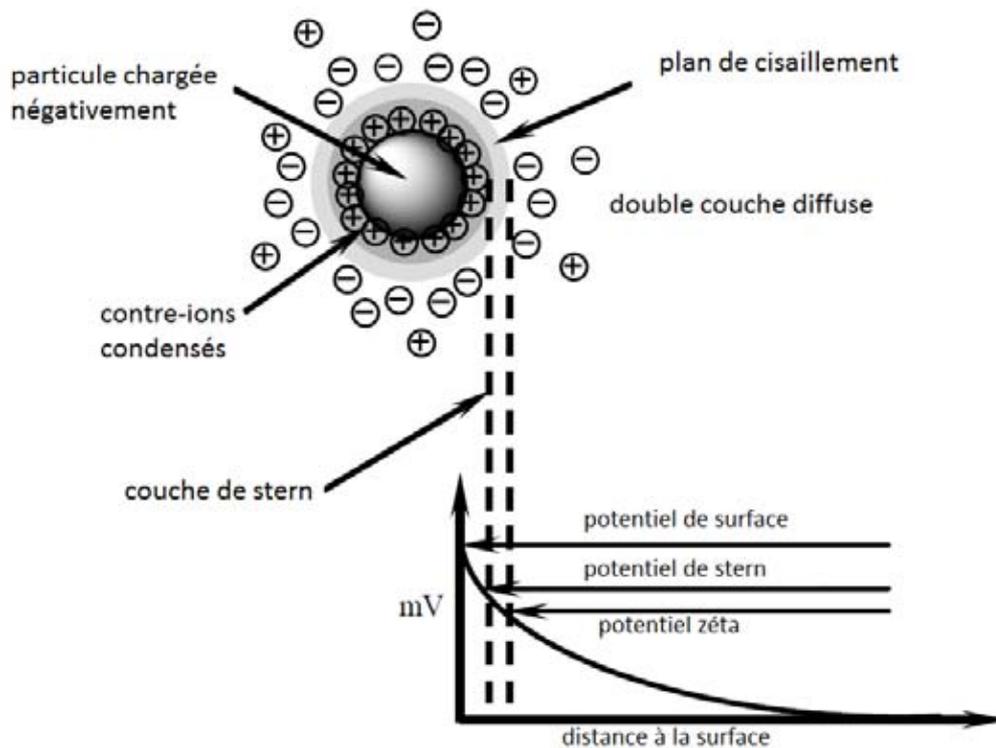
**Fig.4** Architecture d'un afficheur EPID<sup>4</sup>

### 1.3. Encre électrophorétique

#### 1.3.1. Mobilité électrophorétique

Le principe de fonctionnement d'une encre électrophorétique dépendant de la façon dont les nanoparticules en suspension bougent, il est important de comprendre le phénomène de migration électrophorétique.

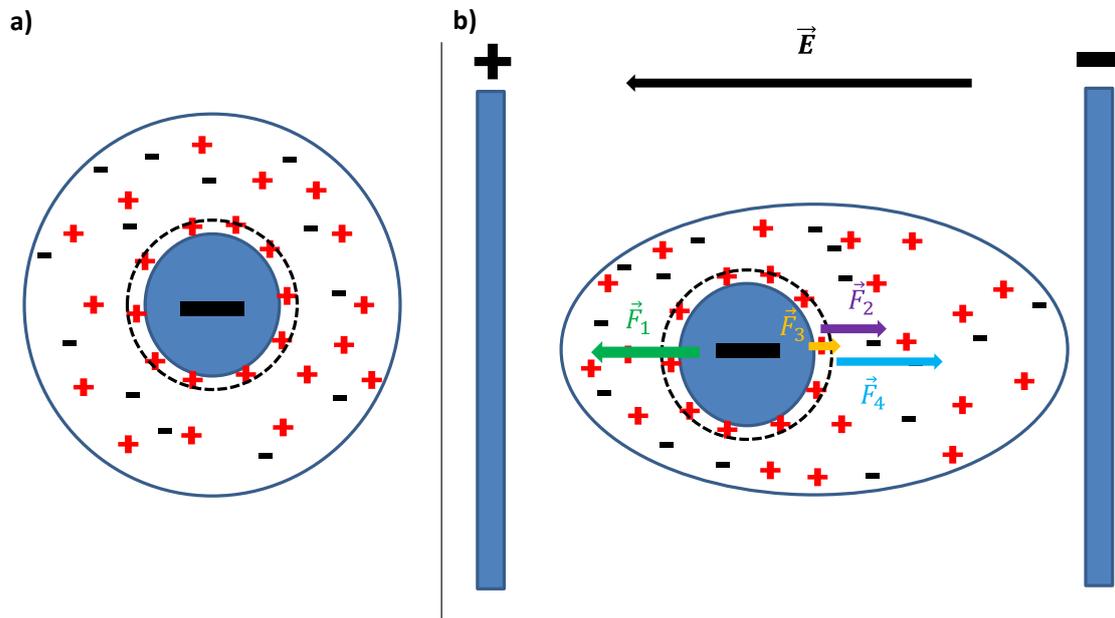
Le terme électrophorèse a été choisi pour désigner le déplacement de particules colloïdales chargées, en suspension dans un solvant et en présence d'un champ électrique continu. Dans une solution électrolytique donnée, soit une sphère de rayon  $r$ , de charge  $Q$  soumise à un champ électrique  $\vec{E}$ . Cette sphère est entourée d'ions organisés en couches autour d'elle.



**Fig.5** Représentation schématique de l'organisation des ions autour d'une particule chargée<sup>5</sup>

Lors de l'application du champ électrique, la sphère va entamer une migration et atteindre une vitesse limite que l'on peut estimer, en tenant compte des différentes forces qui

s'appliquent. La force  $\vec{F}$  qui s'applique sur la sphère peut être décomposée selon 4 composantes distinctes<sup>6</sup>.



**Fig.6** Représentation schématique de la double couche électrique autour d'une particule chargée a) au repos b) sous un champ électrique

La première force,  $\vec{F}_1$  est celle que le champ  $\vec{E}$  applique directement sur la particule.

$$\vec{F}_1 = Q \cdot \vec{E} \quad E : \text{V.cm}^{-1}$$

Il faut ensuite considérer que le champ électrique agit aussi sur les ions de signes opposés entourant la sphère<sup>7</sup>. C'est ainsi qu'on peut dégager une force de retard électrostatique  $\vec{F}_2$  et de relaxation  $\vec{F}_3$ .

La force de retard vient du déplacement de l'atmosphère ionique en sens inverse de celle de la particule centrale. Cette atmosphère va entraîner dans sa migration des molécules de solvant qui vont créer un contre courant ralentissant la particule chargée.

La force de relaxation vient du fait que les barycentres des charges de l'atmosphère ionique et de la particule centrale ne coïncident plus. Ce décalage entraîne l'apparition d'une force coulombienne  $\vec{F}_3$  qui ralentit la particule.

Enfin comme la migration se fait dans un solvant de viscosité  $\eta$ , la force de frottement  $\vec{F}_4$  pour une sphère s'écrit :

$$\vec{F}_4 = -6. \pi. \eta. r. \vec{v}$$

$\eta$  : viscosité en Pa.s  
 $r$  : rayon en m  
 $v$  : vitesse en m.s<sup>-1</sup>

A l'état stationnaire, la somme des forces est nulle ce qui implique l'expression suivante pour la vitesse :

$$\vec{v} = \frac{Q. \vec{E} + \vec{F}_2 + \vec{F}_3}{6. \pi. \eta. r}$$

$\eta$  : viscosité en Pa.s  
 $r$  : rayon en m  
 $v$  : vitesse en m.s<sup>-1</sup>  
 $E$  : V.cm<sup>-1</sup>

En solution, nous avons vu que la particule chargée est entourée de plusieurs couches d'ions. Cet ensemble forme une entité de rayon  $R > r$  qui possède un potentiel de surface que l'on nomme potentiel zêta. Lors de l'application du champ électrique c'est en fait l'entité de rayon  $R$  qui se déplace d'où la considération dans les équations de transport, non pas de la charge  $Q$  et du rayon  $r$  de la particule mais du potentiel zeta  $\zeta$  et du rayon  $R$  de l'ensemble particule + couche d'ions.

Ainsi Henry a proposé une équation décrivant l'électrophorèse d'une particule sphérique, rigide et non conductrice suspendue dans un électrolyte<sup>8</sup>.

$$\mu_{ep} = \frac{2. \epsilon_0. \epsilon_r. \zeta}{3. \eta} . f(\kappa R)$$

$\eta$  : viscosité en Pa.s  
 $R$  : rayon en m  
 $\mu_{ep}$  : mobilité en m<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>  
 $\zeta$  : potentiel zêta en mV

Cette solution néglige l'effet de relaxation précédemment décrit. Elle n'est valable que pour les potentiels zeta relativement faibles ( $\zeta < 25$  mV) mais pour toutes les valeurs possibles du produit  $\kappa R$  ( $\kappa^{-1}$  étant la longueur de Debye).

Quand le produit  $\kappa R \gg 1$  comme classiquement dans le cas des milieux aqueux, la fonction  $f(\kappa R)$  tend vers 1,5 et on retrouve l'expression de Smoluchowski :

$$\mu_{ep} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{\eta} \zeta$$

Dans le cas de petites particules dans un milieu possédant une faible constante diélectrique,  $\kappa R \ll 1$  et la fonction de Henry  $f(\kappa R)$  tend vers 1. La mobilité électrophorétique est définie par l'équation de Huckel :

$$\mu_{ep} = \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta}{3 \cdot \eta}$$

### **1.3.2. Milieu électrophorétique**

L'encre électrophorétique piégée entre les deux électrodes doit satisfaire certaines contraintes dues au principe même de fonctionnement de l'afficheur EPID. Nous avons décrit plus haut que cette encre était une dispersion de nanoparticules dans un liquide. De là nous pouvons en déduire que le choix de ce fluide est critique pour répondre aux exigences requises pour le bon fonctionnement de l'afficheur.

La première des contraintes que doit satisfaire le milieu électrophorétique est la non-conductivité. En effet, un dispositif électrophorétique se sert de la charge se trouvant sur les électrodes pour faire mouvoir les particules. En ce sens on peut le comparer en fonctionnement à une sorte de condensateur. Si le milieu support est conducteur, il va y avoir passage des charges à travers celui-ci et la charge sera difficilement maintenue aux bornes, ou alors il faudra dépenser beaucoup d'énergie, ce qui va à l'encontre du concept même du papier électronique. Les valeurs classiques de conductivité pour le fluide support vont de  $10^{-12}$  à  $10^{-14}$  S/m<sup>9</sup>.

La deuxième contrainte concernant le milieu électrophorétique est la viscosité . Celle-ci doit être contrôlée. Le solvant ne doit pas être trop visqueux pour ne pas ralentir les particules en mouvement et ni trop fluide pour ralentir les phénomènes de sédimentation. De plus sa densité doit être la plus proche possible de celle des particules en suspension. La question de la volatilité doit aussi être abordée car l'encre ne doit pas sécher dans le dispositif.

Plusieurs milieux électrophorétiques sont utilisés dans les différentes firmes exploitant cette technologie. La catégorie des iso-paraffines est le milieu choisi par E-ink et Papyron pour réaliser leurs dispersions. Il existe plusieurs gammes et grades de ces fluides et l'Isopar G a été choisi à cause de sa relative faible viscosité comparée aux autres<sup>10</sup>. Le marcol 52 a été le choix de l'entreprise Papyron. Xerox s'est plutôt tourné vers les fluides à base de silicones comme le DOW 200<sup>11</sup>. Dans le monde académique, on remarque que le tétrachloroéthylène est le fluide de prédilection pour réaliser les encres électrophorétiques et mesurer leurs propriétés. Néanmoins, l'emploi d'un tel milieu électrophorétique est impossible pour des applications industrielles à cause de sa toxicité.

**Tableau 1** Caractéristiques importantes des principaux fluides pour encres électrophorétiques

	<b>ISOPAR G<sup>a</sup></b>	<b>MARCOL 52<sup>a</sup></b>	<b>DOW 200<sup>c</sup></b>	<b>TETRACHLOROETHYLENE</b>
<b>Nature chimique</b>	Iso-paraffine	Iso-paraffine	Silicone	Hydrocarbure halogéné
<b>Densité</b>	0,749	0,830	0,915	1,6
<b>Viscosité dynamique (mPa.s)</b>	1,49	9	5,5	0,89
<b>Constante diélectrique</b>	1,99	2,03	1,96	2,24
<b>Indice de réfraction</b>	1,42	1,457	1,40	1,503
<b>point d'ébullition(°C)</b>	166	316	>35	121

<sup>a</sup> nom du produit commercial de la société Exxon, <sup>b</sup> nom du produit commercial de la société Dow Corning.

Le tableau 1 montre que les propriétés de ces fluides peuvent être variées. La seule similitude est leur faible constante diélectrique et leur indice de réfraction proche. Au-delà, les raisons du choix ne sont pas détaillées précisément par les différents acteurs.

### **1.3.3. Stabilité des particules**

La stabilité des particules chargées contenues dans la suspension électrophorétique est très importante car directement responsable de la durée de vie du dispositif et de ses performances. La science des colloïdes nous informe que les dispersions de particules solides dans une phase liquide ne sont pas des états stables de la matière en cela que chaque particule possède une interface avec la phase liquide<sup>12</sup>. Chaque création d'interface a un coût en énergie et le système tend de lui-même à minimiser cette quantité par différents phénomènes comme l'agrégation ou la fusion des particules. L'état final sera celui où la surface créée est minimale c'est-à-dire quand les deux phases sont séparées macroscopiquement. Concernant les phénomènes d'agrégations, on peut distinguer ceux qui sont réversibles comme la floculation et ceux qui sont permanents comme la coagulation.

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)<sup>13, 14</sup> décrit la stabilité des colloïdes à travers le bilan des forces agissant sur les particules.

La première est la force d'attraction de Van der Waals. Elle vient directement de la différence de polarisabilité entre les particules et la phase dispersante. L'énergie due à cette force dans le cas de particules sphériques de rayon « a » séparées par une distance « D » s'exprime selon l'équation suivante :

$$W(D) = -\frac{H \cdot a}{12 \cdot D}$$

H : constante d'Hamaker en J

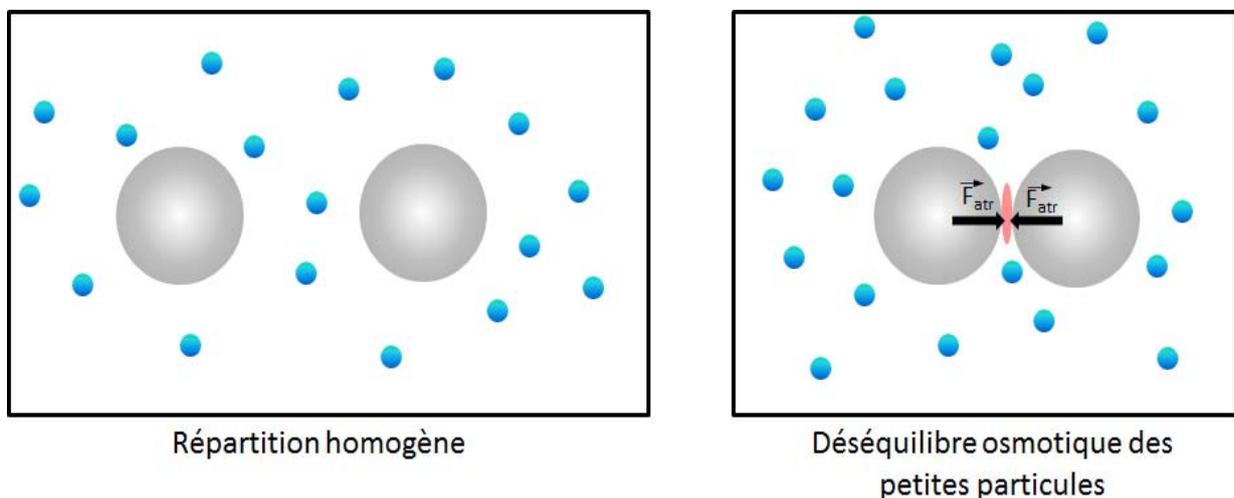
a : rayon de particule en m

D : distance entre particule en m

où H est la constante de Hamaker qui dépend des matériaux utilisés.

Selon la valeur de cette constante par rapport à l'énergie d'agitation thermique, la distance à laquelle cette force va devenir significative va varier. ( $H=2kT$  pour des particules de polymères dans l'eau).

Une interaction attractive par déplétion est aussi à considérer quand on se trouve dans un système composé de particules de tailles différentes (fig.6) ou de particules dans une phase liquide composée de solvant et de macromolécules dissoutes<sup>15</sup>. La présence de petites particules et de grosses particules dans la même dispersion induit cette force attractive selon la distribution des premières entre les secondes. Cette force apparaît quand, entre deux grosses particules, une zone appauvrie en petites particules se crée. Cette interaction a une portée de l'ordre de la taille des petits objets.



**Fig.6** Représentation de l'interaction attractive par phénomène de déplétion

Des interactions attractives peuvent aussi apparaître à cause des groupements chimiques portés en surface par les particules de polymère s'ils sont d'affinités opposées au solvant (groupe hydrophobe dans l'eau ou hydrophile dans un solvant hydrophobe). Si les groupes de deux particules arrivent en contact, il y a une probabilité non nulle pour qu'ils interagissent ensemble et agrègent les particules ensemble.

Il existe principalement deux types d'interactions répulsives : électrostatiques et stériques. Les répulsions électrostatiques interviennent dans le cas de particules portant des charges en surface. Ces objets sont entourés en permanence d'une couche d'ions. Lorsque deux particules se rapprochent, les couches d'ions rentrent en contact. A ce moment, la pression

osmotique des couches d'ions en contact est supérieure à celle de la solution et cela induit une résistance aux recouvrements. La portée de cette répulsion dépend de la charge de surface de la particule ainsi que de la force ionique du milieu. On l'exprime à l'aide de la grandeur  $\kappa^{-1}$  (i.e longueur d'écrantage).

$$\kappa^{-1} = 0,43.I^{-1/2}$$

I : force ionique

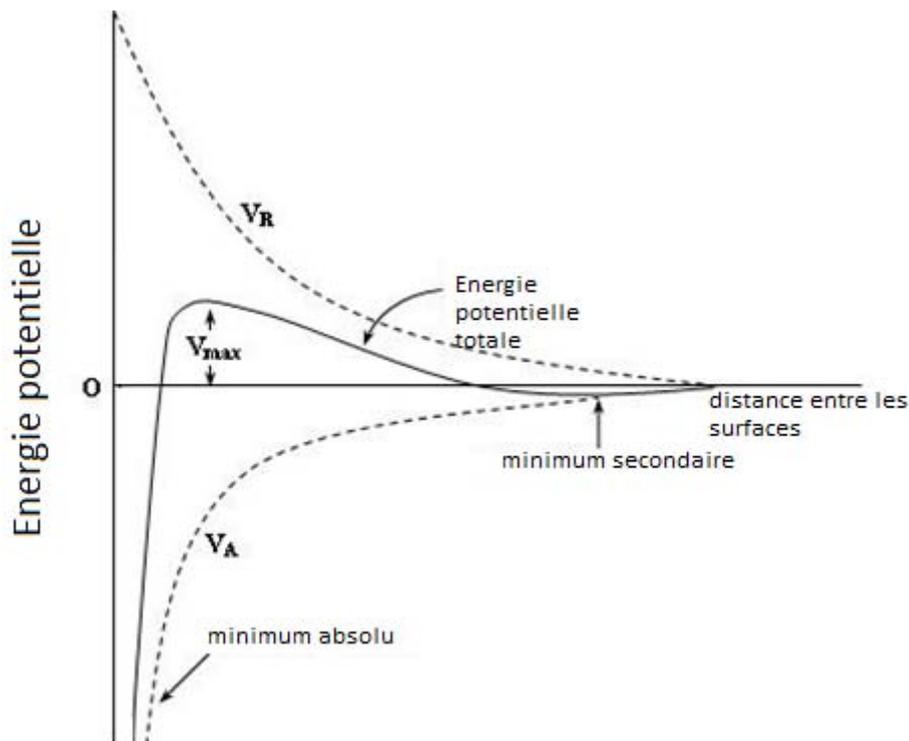
$\kappa^{-1}$  :longueur de Debye en m

L'énergie de cette répulsion est exprimée selon la formule :

$$W(D) = 2. \pi. a. \varepsilon_0. \varepsilon_r. \psi_0^2. \exp(-\kappa. D)$$

La force de répulsion stérique intervient souvent dans le cas de macromolécules greffées ou adsorbées sur la surface de la particule, par exemple lors de l'emploi de tensioactifs polymères non ioniques. On parle parfois de particules « chevelues » où les « cheveux » sont des chaînes de polymères solubles dans la phase dispersée. Pour que deux particules se rapprochent, il faudra qu'elles compressent la couche de chaînes polymères solubles. Or compresser celle-ci revient à chasser les molécules de solvant qui la gonfle, ce qui va induire une résistance et donc une répulsion entre les deux particules. Ce type de stabilisation permet d'obtenir des énergies de répulsion pouvant être très grandes et donc peut apporter une grande stabilité aux colloïdes.

L'équilibre entre ces différentes forces va permettre de savoir si un colloïde est stable ou non. La figure 7 montre un exemple de référence concernant les énergies d'interaction entre deux particules séparées d'une distance d. Seules les forces de répulsion électrostatiques et les forces d'attraction de Van der Waals sont considérées. On note l'existence d'une barrière d'énergie  $V_{max}$  qui sépare les parties de la courbe où les particules s'agrègent (à gauche) et où elles restent dispersées (à droite). Si cette barrière est suffisamment haute, les particules ne pourront pas se rapprocher assez car elles ne pourront pas passer cet obstacle énergétique.

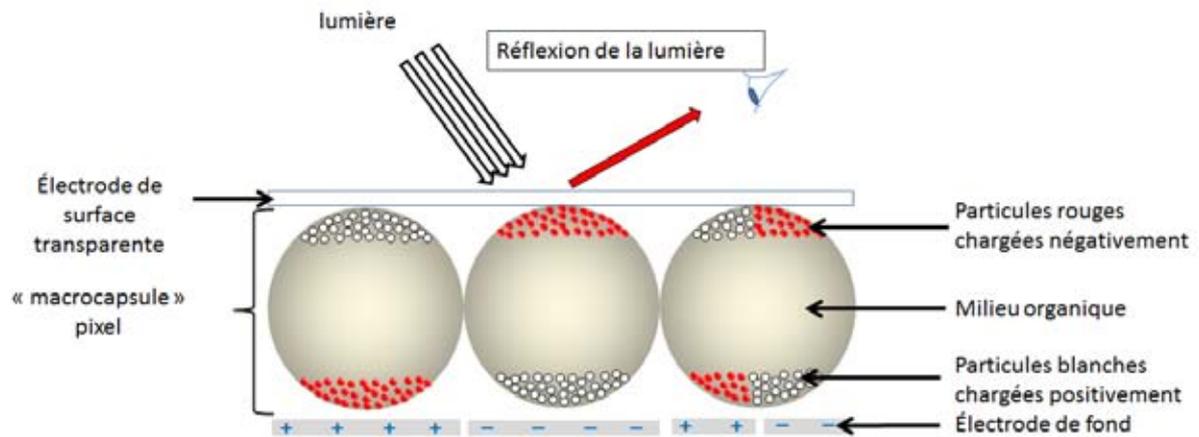


**Fig.7** Graphique schématisant des énergies d'interactions entre 2 particules (théorie DLVO).

Dans le cas d'une encre électrophorétique, le milieu où les particules sont dispersées sont souvent peu polaires ou apolaires ; dans ce type de solvant, les répulsions électrostatiques sont quasiment inexistantes du fait de la faible présence d'ions. C'est pourquoi le seul moyen de garder une encre électrophorétique stable est d'utiliser les répulsions stériques<sup>16</sup>,<sup>17</sup> et d'intégrer autour de chaque particule des « cheveux » organosolubles par l'intermédiaire de tensioactifs, de monomères réactifs<sup>18</sup> ou d'autres moyens.

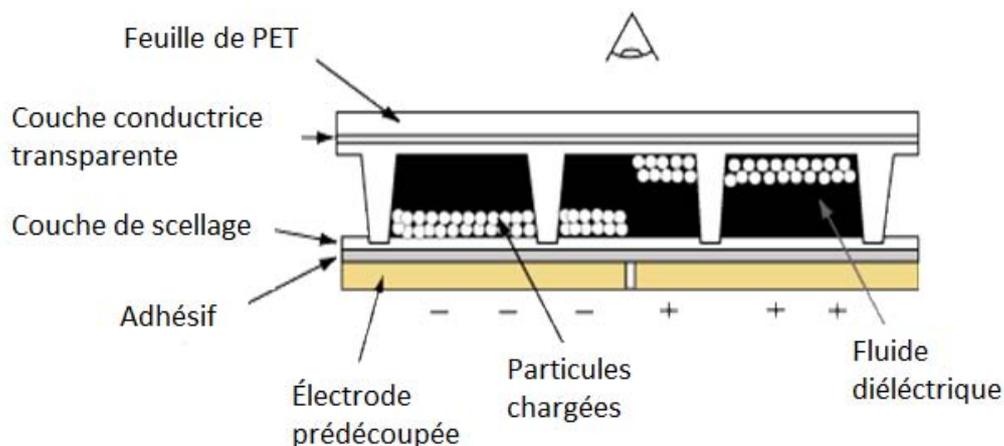
#### 1.4. Encapsulation de l'encre électrophorétique

Un écran électrophorétique a pour but d'afficher une image. Pour cela un découpage en pixels de l'électrode du fond est nécessaire, chacun de ces pixels pouvant être adressé indépendamment les uns des autres. De par ce fait, l'encapsulation de l'encre électrophorétique à l'intérieur de ces cavités est une technique importante et de nombreuses solutions ont été proposées dans l'industrie (figure 8 et 9) ainsi que dans le milieu académique.



**Fig.8** Vue transversale d'un dispositif électrophorétique E-Ink®

Le confinement de l'encre électrophorétique dans un petit volume aide à éviter les instabilités hydrodynamiques qui peuvent se produire lorsque que le champ électrique est appliqué. De plus cette séparation en pixels aide à contrôler les instabilités colloïdales telle la sédimentation des particules contenues dans l'encre électrophorétique et améliore ainsi l'homogénéité de la répartition du matériau actif sur toute la surface de l'écran.



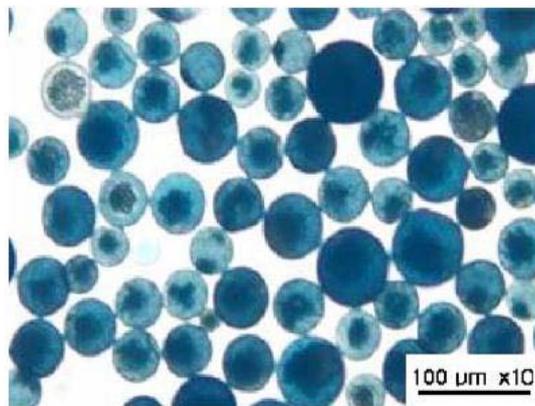
**Fig.9** Vue transversale d'un dispositif électrophorétique SIPIX®<sup>19</sup>

#### 1.4.1. Préparation de microcapsules

La technologie la plus développée à l'heure actuelle est l'encapsulation de l'encre électrophorétique à l'intérieur de microcapsules<sup>20, 21</sup>. Celles-ci peuvent être de natures chimiques diverses et réalisées par plusieurs techniques de polymérisation ou précipitation en milieu hétérogène.

#### 1.4.1.1. Par coacervation

L'encapsulation de l'encre électrophorétique se fait le plus couramment dans des microcapsules urée-formaldéhyde<sup>22, 23</sup> (voir fig. 10). L'emploi de mélamine est aussi décrit pour réaliser des microcapsules réticulées<sup>24, 25</sup>. Un prépolymère résultant de la réaction en milieu basique de formaldéhyde et d'urée est dissout dans la phase continue d'une émulsion huile/eau où la phase dispersante est l'encre électrophorétique. L'oligomère d'urée-formaldéhyde va polymériser, précipitant le polymère formé à la surface des gouttelettes d'émulsion.



**Fig.10** Microscopie optique de microcapsules de polyurée contenant de l'encre électrophorétique<sup>26</sup>

La formation des capsules dépend principalement de la tension interfaciale entre la phase huile et la phase aqueuse. Les travaux de Wang<sup>23</sup> montrent directement cette relation en ajoutant ou non des additifs faisant varier ce paramètre :

- Quand la tension interfaciale est faible, les gouttelettes d'huile ont une énergie de surface suffisamment petite pour être dans un état stable dans l'eau. Dans ce cas, le polymère urée-formaldéhyde ne va pas précipiter autour d'elles mais simplement former de grosses particules dans la phase aqueuse.
- Quand l'énergie de surface des gouttelettes est forte, le polymère va venir sur les gouttelettes afin de faire décroître la tension interfaciale existante.

Les expériences réalisées par Li *et al.*<sup>27</sup> montrent aussi que le type de tensioactif utilisé joue un rôle important sur la formation de la microcapsule. Les tensioactifs ioniques tels le

dodecylsulfate de sodium (SDS) peuvent inhiber l'encapsulation de la phase huileuse à cause d'interactions électrostatiques avec les contrôleurs de charge présents dans l'encre électrophorétique. Certains comme le tween 80 et le Span 80 peuvent réagir avec des réactifs comme le toluène-2,4-diisocyanate (TDI) pendant la production du polyurée. Cela se traduit par un changement de la surface des microcapsules qui devient rugueuse et entraîne aussi la formation de défauts dans les microcapsules.

L'étude des paramètres permettant de contrôler la taille a aussi été réalisée, et ce, en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en tensioactif dans le milieu. L'augmentation du taux de tensioactif permet de réduire la taille des microcapsules jusqu'à un certain niveau mais dans le même temps, la forme des microcapsules est de moins en moins régulière et de la floculation apparaît. En revanche, l'augmentation de l'agitation (jusqu'à une limite de 1000 tours par minute) permet de réduire efficacement le diamètre des microcapsules sans les abimer.

L'autre méthode permettant de réaliser des microcapsules par coacervation est l'utilisation de gélatine et de gomme arabique (ou gomme d'acacia). Ce procédé très souvent décrit, autant dans les brevets<sup>28, 29</sup> que dans des publications scientifiques<sup>30</sup>, a été utilisé pour encapsuler des liquides et des solides indifféremment. Dans ce cas-là, la capsule est formée par interactions électrostatiques des deux hydrocolloïdes cités ci-dessus. De la même façon que pour les capsules de polyurée, l'utilisation d'un tensioactif est possible pour améliorer l'encapsulation à condition de trouver la quantité optimum à ajouter<sup>31</sup>. La température, la vitesse d'agitation ainsi que le contrôle du pH permettent aussi de réguler la formation des microcapsules, leur taille, l'épaisseur de leur paroi et le taux d'encapsulation<sup>32-34</sup>.

#### 1.4.1.2. Par polymérisation interfaciale

Réaliser des réactions à l'interface entre l'encre électrophorétique (phase huileuse) et une phase dispersante aqueuse peut être une bonne voie de réalisation de capsules pour compartimenter les systèmes EPIDs. Les réactifs sont séparés entre les deux phases et réagissent au contact entre celles-ci quand les conditions le permettent. Des microcapsules de polyurée peuvent être ainsi synthétisées de manière contrôlée<sup>35, 36</sup>. La synthèse de tels

objets a été décrite dans plusieurs couples de solvants tels DMSO/cyclohexane, formamide/toluène ou eau/cyclohexane ainsi qu'en utilisant différentes combinaisons de monomères (TDI/diéthylènetriamine, hexaméthylène diisocyanate/1,6-diaminohexane,..) pouvant présenter des fonctionnalités acido/basiques<sup>37</sup>. La taille des capsules ainsi que l'épaisseur de leur paroi peuvent être ajustées en jouant sur plusieurs paramètres<sup>38, 39</sup>.

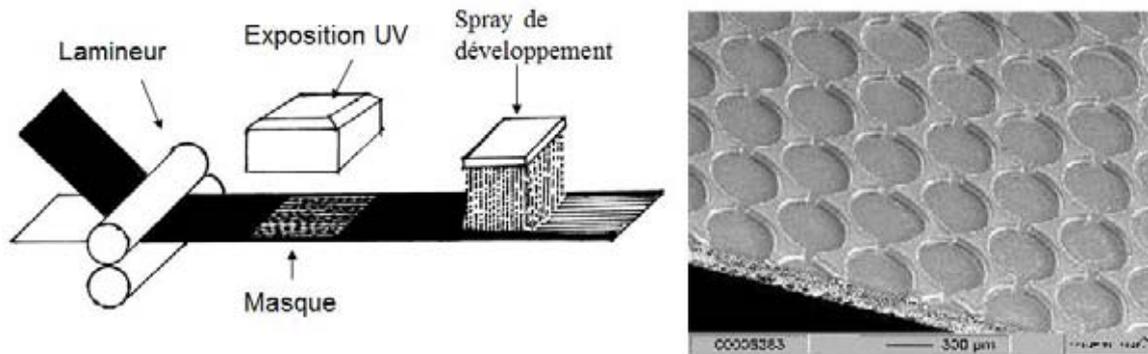
Pourtant peu de travaux aujourd'hui font état de cette technique dans l'encapsulation d'encre électrophorétique. Néanmoins l'étude de la propriété intellectuelle de l'entreprise E-Ink laisse penser que cette méthode est utilisée en interne<sup>40</sup>.

#### **1.4.2. Pixellisation**

Un autre moyen de compartimenter l'encre électrophorétique est la création de cavités situées au-dessus de l'électrode de fond du dispositif. Ces cavités que l'on nommera « pixels » par la suite peuvent être créées mécaniquement en utilisant un « espaceur », couche isolante située entre les deux électrodes et évidée à certains endroits.

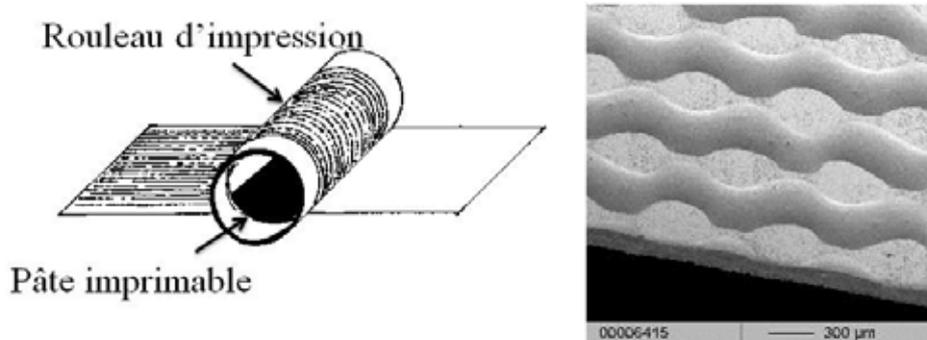
Plusieurs brevets rapportent l'usinage par perçage de trous de 500µm dans une feuille de polyimide de 75µm d'épaisseur. Le polyimide ayant une très bonne résistance à la chaleur, la lamination sur une feuille d'ITO-PET à l'aide d'un adhésif thermique est possible<sup>4</sup>.

Une autre solution proposée est la mise en place d'une structure en chaîne afin de réaliser la cavité entre les deux électrodes. Cette structure est un empilement horizontal de trous, reliés dans un sens par le biais de petits canaux<sup>41-43</sup>. Le processus implique la lamination d'un film photosensible d'une épaisseur de 80 µm sur une feuille d'ITO-PET. Les échantillons sont ensuite exposés à la lumière UV à travers un masque. Les masques sont conçus pour que chaque rangée de pixels sphériques comprenne de petits canaux de 100 µm de large (voir figure 11). Par la suite, les films sont développés avec 1% de solution de carbonate de sodium et sont ensuite rincés abondamment à l'eau déminéralisée.



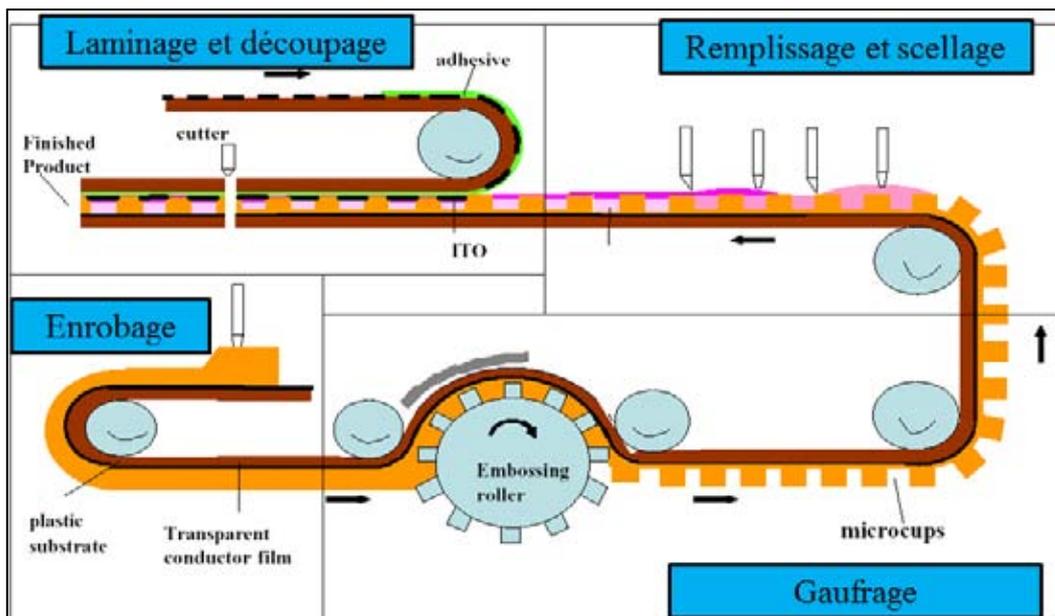
**Fig.11** Procédé de réalisation de pixels par exposition d'une résine photosensible aux UV<sup>4</sup>

Une variante de la solution précédente pour former les pixels et les canaux qui les relie consiste à imprimer par sérigraphie rotative (fig. 12) les motifs voulus sur la feuille d'ITO-PET. Cela est rendu possible par la viscosité importante des résines photosensibles. On peut obtenir par cette méthode des structures de 30µm de haut et 150µm de large ce qui est suffisant pour l'application. La vitesse de production par ce procédé est rapide (40m/min).



**Fig.12** Procédé de réalisation de pixels par impression<sup>4</sup>

La dernière option est le procédé développé par SIPIX<sup>44</sup>. Des cavités sont formées dans une résine photosensible par gaufrage. La résine subit ensuite un traitement UV qui la durcit et la réticule. Les cavités sont ensuite remplies d'encre électrophorétique contenant des gouttelettes d'un adhésif réticulable par UV. Ce dernier va crêmer à la surface de l'encre par gravité et venir fermer la cavité. Enfin la deuxième électrode est laminée par-dessus.



**Fig.13** Procédé SIPIX pour la fabrication de « microcup »

## 2. Synthèse de particules électrophorétiques

La partie active d'un dispositif électrophorétique consistant en une dispersion de particules chargées dans un milieu support, la synthèse de telles particules constitue un des points les plus importants pour réaliser un afficheur EPID.

Une encre électrophorétique doit posséder un certains nombre de caractéristiques :

- Une ou plusieurs particules chargées dispersées de manière stable dans un milieu support non volatile, chimiquement inerte et avec une viscosité contrôlée (la vitesse de mouvement des particules ainsi que leur stabilité en dépendant). De plus ce liquide doit être non conducteur pour empêcher la décharge des électrodes à travers lui et ainsi conserver les forces électrophorétiques le plus longtemps possible.
- La taille des particules doit être comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns (classiquement  $>250\text{nm}$  et  $<2\mu\text{m}$ ). Elles doivent aussi être capables d'assurer une diffraction efficace de la lumière pour pouvoir assurer un bon contraste à l'afficheur.

- Utiliser des espèces très colorées et possédant des qualités optiques remarquables (opacité, absorption, indice de réfraction). On retrouve ainsi les pigments inorganiques (TiO<sub>2</sub>, hématite,...), les pigments organiques et les colorants.
- La stabilité de la dispersion doit être assurée contre les phénomènes d'agrégation, de floculation et de sédimentation des particules électrophorétiques.
- La réponse électrophorétique du système doit être rapide en prenant en compte l'application visée (livre électronique, panneau publicitaire....).

La synthèse de particules présentant ces caractéristiques est complexe et pour ce faire différentes stratégies de synthèse basées sur la polymérisation en milieu hétérogène vont être utilisées.

Nous allons décrire dans un premier temps les différentes voies de synthèses possibles en milieu hétérogène puis la manière dont elles ont été appliquées pour synthétiser des particules électrophorétiques.

## **2.1. Stratégies de synthèse en milieu hétérogène**

### **2.1.1. Polymérisation en émulsion**

La polymérisation en émulsion est une technique mettant en présence deux phases liquides non miscibles, classiquement une phase contenant un monomère, dispersé dans un solvant (phase continue). Il existe deux grands types de polymérisation en émulsion :

- La polymérisation en émulsion directe dans laquelle la phase dispersée est un monomère plutôt hydrophobe et la phase continue de l'eau
- La polymérisation en émulsion inverse dans laquelle la phase dispersée contenant le monomère est aqueuse et la phase continue un solvant hydrophobe.

Ces deux grands types ont des principes de base similaires mais présentent quelques différences au niveau de la stabilisation des particules formées ainsi qu'au niveau de la nucléation de la polymérisation.

En règle générale la polymérisation en émulsion consiste à émulsionner (*i.e* disperser sous forme de gouttelettes) un monomère non miscible dans la phase continue puis à démarrer

l'étape de polymérisation au moyen d'un amorceur radicalaire. On obtient au final des particules de polymères dont la taille est comprise entre 50nm et 500 nm. On notera la présence de tensioactifs ou d'autres agents permettant de stabiliser l'émulsion tout au long de sa formation jusqu'à l'obtention du latex final excepté dans le cas très particulier des émulsions sans tensioactif où les monomères polymérisés et des fragments oligomériques issus de l'amorceurs vont assurer eux-mêmes la stabilité du système .

Trois étapes spécifiques régissent une réaction de polymérisation en émulsion :

- Nucléation des particules (0% à 10% de conversion du monomère)

Dans cette plage de conversion, le milieu est majoritairement composé d'eau (cas de l'émulsion directe), de monomère sous forme de gouttelettes, d'amorceur hydrosoluble et de tensioactif. Suite à la décomposition de l'amorceur (thermique, redox, ...), les radicaux formés vont amorcer la polymérisation et entraîner la formation de particules dont le nombre et la taille vont croître jusqu'à ce que presque la totalité du tensioactif soit adsorbée à la surface des particules formées. Nous décrirons ultérieurement les principaux mécanismes de nucléation.

- Croissance (10% à 40% de conversion du monomère)

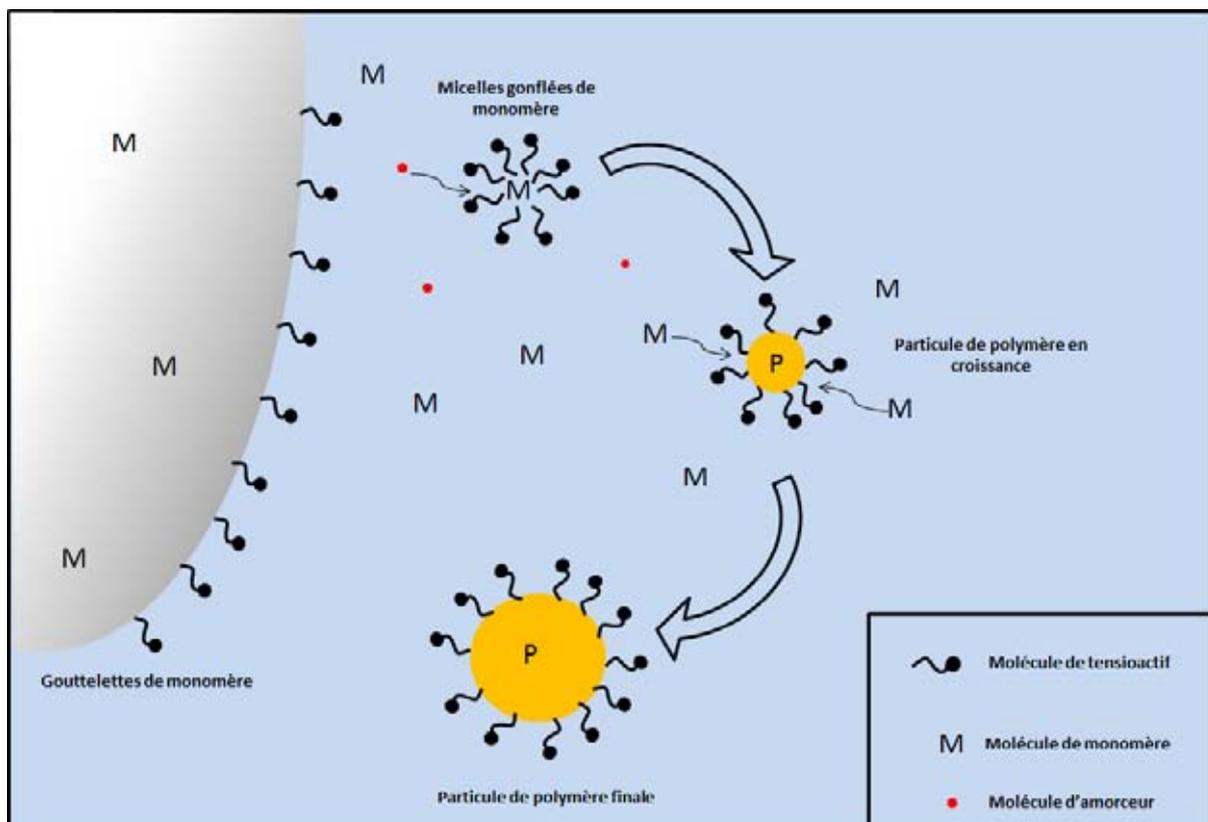
Les particules formées à l'étape précédente croissent en consommant le monomère venant des gouttelettes qui diffuse à travers la phase aqueuse. Cette étape se termine quand les gouttelettes de monomères sont vidées et disparaissent.

- Fin de polymérisation

La croissance des particules continue en consommant le monomère solubilisé dans l'eau ainsi que celui se trouvant à l'intérieur des particules. Quand il ne reste plus de monomère, le latex final est obtenu.

L'étape la plus complexe de la polymérisation en émulsion est sans nul doute la nucléation car elle met en œuvre différents mécanismes reliés aux différents états dans lesquels les monomères se trouvent (dans les micelles, dans les gouttelettes ou solubilisés dans la phase aqueuse).

Tout d'abord la nucléation peut s'effectuer dans les micelles de tensioactifs. Les travaux d'Harkins<sup>45</sup> et de Smith et Ewart<sup>46</sup> ont mis en évidence puis développé la compréhension de ce phénomène. Les radicaux formés par la décomposition de l'amorceur sont captés par les micelles dans lesquelles quelques molécules de monomère sont piégées. Ceci vient du fait que les micelles sont beaucoup plus petites et plus nombreuses que les gouttelettes de monomère. Elles développent donc une surface de contact avec le solvant beaucoup plus grande que ces dernières, d'où la grande probabilité que les radicaux formés soient capturés préférentiellement dans ces petits objets.



**Fig.14** Polymérisation en émulsion selon Harkins

La nucléation peut aussi s'effectuer en solution sur les molécules de monomère présentes dans la phase continue<sup>47, 48</sup>. Cette nucléation homogène aboutit à la formation d'oligomères qui, atteignant une longueur de chaîne critique, vont précipiter en « nuclei ». Ces nuclei vont ensuite grossir soit en consommant du monomère, soit en s'agrégeant avec d'autres nuclei.

Enfin il faut considérer le cas de nucléation où les radicaux amorcent la polymérisation dans les gouttelettes<sup>49</sup>. Cela concerne principalement les polymérisations en miniémulsion ou microémulsion.

Les caractéristiques de la polymérisation en miniémulsion diffèrent un peu de celles de l'émulsion classique par le fait que les gouttelettes de monomère, présentes avant le début de la polymérisation, seront approximativement de la même taille que les particules finales. Dans ce cas précis on peut les considérer comme des nanoréacteurs indépendants les uns des autres. Cela est rendu possible par la limitation de certains phénomènes : d'une part le mûrissement d'Ostwald, où le monomère diffuse à travers la phase continue et d'autre part la coalescence par collision. L'ajout d'un agent super hydrophobe permet de contrôler le premier<sup>50</sup> en contrebalançant la pression de Laplace à l'origine de la diffusion et l'ajout de tensioactifs bien choisis limite le second. De plus pour réaliser une miniémulsion, l'apport d'une grande quantité d'énergie est nécessaire afin d'avoir des gouttelettes de petite taille (50-300nm). Le plus souvent l'utilisation d'un « microfluidizer » ou d'une sonde à ultrasons est rapportée.

La microémulsion quant à elle, est une émulsion formée de gouttelettes de quelques nanomètres (10-20nm). Elle est thermodynamiquement stable par opposition aux autres qui ne peuvent être que cinétiquement stables. Ces microémulsions sont obtenues en ajoutant de grandes quantités de tensioactifs (de 8 à 25%) au milieu réactionnel. Elles sont transparentes en raison de la faible taille des gouttelettes de monomère et permettent de produire des particules de diamètre inférieur à 100nm.

En résumé, la polymérisation en émulsion et ses variantes sont des outils puissants qui permettent d'obtenir d'une manière assez simple des latex possédant des caractéristiques spécifiques pour de nombreuses applications différentes<sup>51</sup>, et ce malgré la présence de phénomènes physico-chimiques complexes conduisant à la formation des particules.

### **2.1.2. Polymérisation en dispersion**

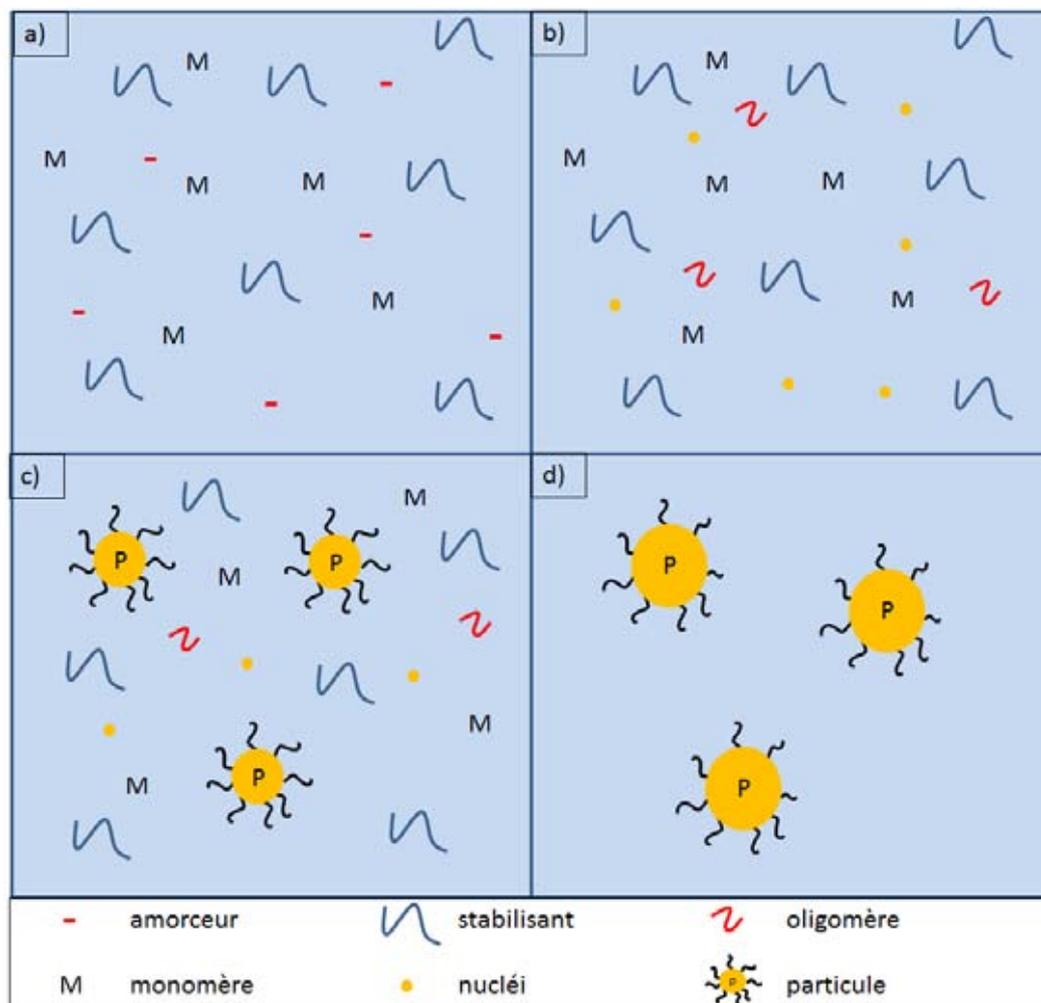
La présence d'une seule phase homogène contenant le solvant et tous les réactifs aboutissant à un latex en fin de polymérisation est la principale caractéristique de la polymérisation en dispersion (cas particulier de la polymérisation par précipitation due à

l'ajout d'un stabilisant). Outre le fait de la présence au début d'une phase unique, cette technique permet d'obtenir des particules de taille plus élevée (de 100 nm à 20  $\mu$ m classiquement) que par exemple dans le cas de l'émulsion. Cela tient aux mécanismes de formation des particules qui sont spécifiques de cette méthode.

Le monomère, ainsi que l'amorceur et le stabilisant sont totalement solubles dans le solvant. La majorité des dispersions organiques se faisant par voie radicalaire, la génération des espèces amorceuses peut se faire par photochimie, chauffage du milieu réactionnel ou utilisation d'un système redox. Quand la polymérisation démarre, le monomère est consommé par les radicaux générés ce qui conduit à la formation d'oligomères. Ces oligomères vont rester solubles jusqu'à atteindre une longueur de chaîne critique. Puis, les chaînes vont précipiter pour former des nuclei. A partir de ce moment-là on peut voir de manière macroscopique la diffusion de la lumière par ces petits objets grâce au passage d'une solution translucide à un milieu laiteux. Ces nuclei, généralement instables, vont coaguler entre eux jusqu'à ce que le stabilisant recouvre entièrement leur surface, aboutissant à la formation de particules stables dans le solvant. Ces particules vont ensuite croître en consommant en leur sein le monomère solubilisé dans le solvant ainsi qu'en captant des chaînes de polymères formées dans le milieu environnant qui vont précipiter à leur surface. Ce phénomène continue jusqu'à la fin de la polymérisation et l'obtention d'un latex.

La spécificité de la polymérisation en dispersion vient aussi du fait de l'utilisation de stabilisants polymères pouvant être formés in situ. L'ajout de copolymères pour stabiliser les particules de manière stérique est depuis longtemps utilisé dans la polymérisation en dispersion et trouve notamment des applications dans les peintures. Contrairement à la polymérisation en émulsion dans laquelle les stabilisants sont ajoutés déjà synthétisés au milieu réactionnel, en polymérisation par dispersion l'utilisation de tensioactifs fabriqués « in situ » est très répandue. On trouve dans ces catégories les macromonomères (chaînes de polymères solubles qui possèdent des groupements polymérisables), les macroamorceurs, ainsi que des copolymères amphiphiles juste formés en même temps que la création des particules. Selon le type de stabilisant utilisé la quantité nécessaire pour

stabiliser la dispersion peut varier énormément : de 5 à 30% pour de simples copolymères à moins de 1% pour des stabilisants polymérisables<sup>52</sup>.



**Fig.15** Schématisation d'une polymérisation en dispersion ; a) présence d'une seule phase homogène, b) formation de nucléi par précipitation d'oligomères, c) formation de particules par agrégation des nucléi, d) croissance des particules jusqu'à la fin de la polymérisation

### 2.1.3. Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension consiste en une dispersion sous forme de grosses gouttelettes d'un monomère hydrophobe contenant un amorceur organosoluble dans une phase hydrophile. Dans ce système, les gouttelettes sont formées par le cisaillement de l'agitateur et sont très peu stables. Néanmoins, il est commun d'ajouter durant le procédé, un peu de stabilisant (e.g polyvinylpyrrolidone, alcool polyvinylique,...) pour éviter la fusion des gouttelettes entre elles et la coagulation. Dans ce cas l'amorçage de la polymérisation se

fait dans les gouttelettes et chacune d'elles peut être considérée comme un réacteur indépendant. Les lois cinétiques qui régissent la polymérisation dans ces mini-réacteurs peuvent être comparées à celles de la polymérisation en masse. La taille des particules de latex obtenues à la fin de la réaction peut aller de 50µm à 10mm de diamètre. On peut aussi citer l'obtention de particules de plus petite taille dans le cas d'ajout de tensioactifs dans le milieu réactionnel. On se place ainsi dans le cas d'une polymérisation en microsuspension.

En conclusion la polymérisation en milieu hétérogène à travers ses diverses formes est un outil puissant pour former des particules de tailles variées et dans tous les types de milieu. Le tableau 2 récapitule les caractéristiques de chaque procédé. Les contraintes soulevées par la problématique à laquelle on veut répondre nous guident sur le type de méthode à utiliser

**Tableau 2** Comparatif des caractéristiques des divers procédés de polymérisation en milieu hétérogène<sup>12</sup>

Technique	Taille des gouttelettes	phase continue	Amorceur de polymérisation	Diamètre des particules
<b>Emulsion</b>	1-20µm	Aqueuse	hydrosoluble	50-500nm
<b>Miniémulsion</b>	50-300µm	Aqueuse	hydrosoluble	50-300nm
<b>Microémulsion</b>	10-20nm	Aqueuse	hydrosoluble	10-50nm
<b>Emulsion inverse</b>	0,5-20µm	Organique	oléosoluble	50-500nm
<b>Microémulsion inverse</b>	10-20nm	Organique	oléosoluble	10-50nm
<b>Suspension</b>	50µm-10mm	Aqueuse	oléosoluble	50µm-10mµm
<b>Microsuspension</b>	0,2-20µm	Aqueuse	oléosoluble	0,2-20µm
<b>Suspension inverse</b>	50µm-10mm	organique	hydrosoluble	50µm-10mm
<b>Dispersion</b>	Une seule phase	Organique	oléosoluble	0,5-20µm
<b>Précipitation</b>	Une seule phase	Aqueuse	hydrosoluble	Très variable

## 2.2. Synthèse de particules électrophorétiques polymères

Pour synthétiser des particules électrophorétiques répondant aux critères de bistabilité et de comportement électrophorétique, la réalisation de particules polymères contrôlées en

taille a été étudiée. Selon les cas, l'incorporation de colorant au sein de ces particules ou l'introduction de charges à leur surface a été envisagée.

La synthèse de latex électrophorétique par polymérisation en émulsion a été utilisée par plusieurs équipes<sup>53-57</sup>. La réalisation de latex acryliques en émulsion sans tensioactif pouvant être colorés ou non pendant la réaction a été décrite. Ainsi un mélange de MMA, butyl acrylate, styrène et EGDMA (agent réticulant) est émulsifié dans un milieu eau/méthanol de proportions variables. Une fois le latex obtenu, il est possible de rajouter une couche supplémentaire d'acide acrylique afin de faire apparaître des fonctions carboxyliques pouvant se charger ultérieurement à la surface des particules et ainsi donner lieu à une mobilité électrophorétique<sup>54</sup>. L'autre possibilité pour charger la surface est d'utiliser un contrôleur de charges<sup>53</sup> qui va venir se placer sur les sphères de polymère. La taille des particules de polymères est réglée en jouant sur la polarité du milieu dispersant ou selon le mode d'ajout de l'amorceur radicalaire au cours du temps. Il est aussi possible de fabriquer par polymérisation en émulsion classique des latex possédant des fonctions basiques en surface<sup>56</sup>.

La polymérisation en dispersion est aussi une voie importante en polymérisation en milieu hétérogène. La formation de particules électrophorétiques en une ou deux étapes dans des milieux alcooliques en utilisant le MMA, l'EGDMA et les acides acryliques a été étudiée<sup>55, 58, 59</sup>. L'intérêt de cette méthode est la présence au départ d'une phase homogène afin d'éviter les problèmes liés à l'émulsification des monomères. L'ajout d'un stabilisant classique comme la polyvinylpyrrolidone permet de contrôler la taille des latex formés et d'assurer leur stabilité.

Les potentiels zêta obtenus pour les particules ci-dessus sont variables et dépendent directement du milieu dans lequel l'électrophorèse a été conduite (tétrachloroéthylène, alcane, eau) ce qui ne permet pas de les comparer. Néanmoins on peut remarquer la présence d'un optimum de mobilité électrophorétique en fonction de la quantité de contrôleur de charges dans certains latex, ainsi que l'effet de la présence ou non de fonctions acide/basique en surface des particules (-15.8mV pour une particule PS-DVB, -47.5mV pour une particule PS-DVB-AA)<sup>55</sup>.

L'incorporation de colorant dans de tels latex est possible. Celle-ci se fait soit pendant la polymérisation, soit une fois que les particules sont formées. Dans le premier cas le colorant est ajouté dans le milieu réactionnel et se fait piéger à l'intérieur des particules durant leur formation<sup>53, 57</sup>. Le deuxième cas de figure a été décrit par Badila M.<sup>55</sup> et consiste en l'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique pour gonfler des particules électrophorétiques de polymères et ainsi leur incorporer des molécules colorées comme la Nigrosin, le Sudan black B, le Sudan red 7B ou le Solvent Blue 35. Une fois que la molécule a pénétré au cœur de la particule, on fait dégonfler cette dernière emprisonnant ainsi le colorant à l'intérieur. Pour mieux fixer la couleur dans les particules des colorants polymérisables peuvent parfois être employés<sup>60</sup>. Le « disperse red 1 » peut notamment être polymérisé de manière radicalaire et intégré à l'intérieur des chaînes de polymère au cours de la formation de la particule.

Finalement les particules purement polymère sont assez peu employées pour fabriquer des encres électrophorétiques. Les recherches se concentrent principalement sur des particules qui combinent pigments et polymères, comme nous allons le développer dans la suite.

### **2.3. Synthèse de particules hybrides**

L'utilisation de particules totalement polymère est très rare dans le cas de systèmes électrophorétiques. En effet L'utilisation de pigments à l'intérieur des afficheurs EPIDs est plus habituelle à l'heure actuelle dans les dispositifs commerciaux<sup>10</sup>, les qualités optiques de ces derniers permettant d'obtenir des contrastes d'affichage très supérieurs. Pourtant l'utilisation de pigments n'est pas sans inconvénients : densité élevée, tendance à la floculation en milieu organique et adhésion aux électrodes sous effet du champ électrique. C'est pourquoi l'encapsulation de tels pigments grâce à des polymères ou des molécules organiques est un grand thème de recherche pour les afficheurs EPIDS.

#### **2.3.1. Les pigments**

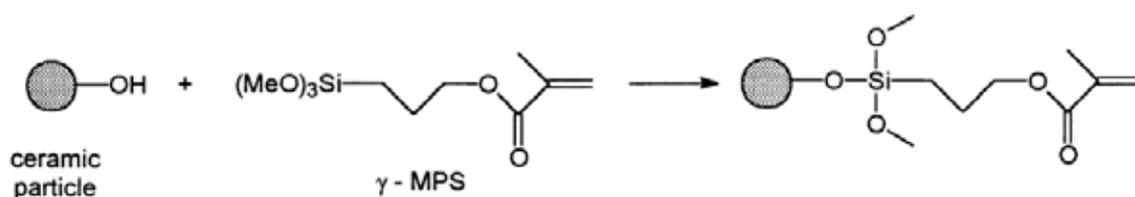
Le plus étudié des pigments pour faire des encres électrophorétiques est sans nul doute le TiO<sub>2</sub> pour la pureté de sa couleur blanche et ses propriétés de surface<sup>56, 61-67</sup>. Néanmoins d'autres pigments blancs peuvent être encapsulés comme l'oxyde de zinc<sup>68</sup> ou le carbonate de calcium<sup>69</sup>. Toutefois, pour la réalisation des encres électrophorétiques des pigments de différentes couleurs doivent être utilisés. On trouvera pour le noir, la magnétite<sup>70</sup>, le TiO<sup>71</sup>

ou le noir de carbone<sup>72</sup> ; pour le rouge, des oxydes de fer ou des pigments organiques<sup>73</sup>, jaune<sup>74</sup>, vert<sup>75</sup> ou bleu<sup>22</sup>.

### 2.3.2. Modification de surface

La modification de la surface de ces pigments est souvent une étape obligatoire en amont de l'encapsulation par des polymères. Dans les travaux de Guo<sup>73</sup> la surface du pigment est modifiée par du polyéthylène (PE) pour accroître son affinité pour le milieu support, en l'occurrence le tétrachloroéthylène. Dans ce cas la modification se fait juste par interaction entre le PE et la surface du pigment. Dans beaucoup d'autres travaux, des molécules organiques sont greffées sur la surface du pigment. La (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (TPM) est une des solutions pour remplacer une partie des fonctions hydroxyles à la surface de particules d'oxyde. De plus l'utilisation d'un tel composé permet l'insertion de doubles liaisons polymérisables qui peuvent servir lors de réactions chimiques ultérieures.

Plusieurs méthodes ont été développées pour greffer le TPM. Les travaux de Philipse<sup>76</sup> et Bourgeat-Lami<sup>77</sup> montrent que la réaction peut se faire dans l'éthanol à température ambiante. Toutefois le greffage peut aussi se réaliser directement dans un milieu moins polaire comme le toluène, en chauffant pour réduire le temps de réaction<sup>78</sup>. Les oxydes ainsi modifiés possèdent une plus grande affinité pour les milieux peu polaires.



**Fig.16** Greffage du TPM sur une particule inorganique<sup>78</sup>.

D'autres molécules telles le 3-aminopropyl-triéthoxysilane<sup>79</sup>, le 3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane<sup>80</sup>, l'acide oléique<sup>81</sup>, l'acide dodécylsulfonique, et la dopamine<sup>82</sup> permettent aussi de modifier la surface de telles nanoparticules et donnent chacune la possibilité d'envisager ultérieurement l'enrobage d'une couche organique autour des pigments.

Dans plusieurs travaux, la modification de la surface est une « fin en soi » et l'encre électrophorétique est directement préparée suite à cette étape. Généralement les espèces

utilisées pour modifier la surface des pigments sont des molécules chargeables ou chargées comme l'octadécylamine, le bromure de cetyltriméthylammonium ou les hyperdispersants<sup>75, 83-86</sup> ainsi que des tensioactifs de la même catégorie que le SPAN 80 (des esters de sorbitane)<sup>87</sup>. La modification ici ne se fait pas par greffage covalent sur la surface de la particule mais seulement par interactions faibles (liaisons hydrogène, électrostatiques).

### **2.3.3. Encapsulation des pigments**

L'encapsulation des pigments par des polymères offre de nombreux avantages en termes d'utilisation mais aussi pour leur apporter des propriétés supplémentaires. Les techniques qui permettent l'enrobage des particules inorganiques sont diverses et dépendent souvent du type de particules souhaitées en fin de polymérisation ainsi que de l'application visée.

Le système hybride, particules de silice/polymère, a été souvent décrit dans la littérature par plusieurs méthodes de synthèse comme la polymérisation en émulsion<sup>88-90</sup> ou la polymérisation en dispersion<sup>91-94</sup>. Le polystyrène est le polymère le plus utilisé pour réaliser cette encapsulation<sup>77, 93, 95</sup> mais le cas des poly(méthacrylate de méthyle)<sup>89, 96</sup>, poly(acrylate de tertiobutyle)<sup>97</sup>, poly(acétate de vinyle)<sup>98</sup> ou autres polymères vinyliques<sup>91, 92, 99-101</sup> a aussi été rapporté. Différents paramètres comme la composition de la phase dispersante, l'état de surface des particules de silice ainsi que les quantités de monomères ajoutées par rapport au matériau inorganique ont été étudiés et ont donné lieu à l'obtention de particules de diverses morphologies<sup>102, 103</sup>.

D'autres systèmes importants comme les hybrides magnétite/polymère<sup>104, 105</sup>, permettant de fabriquer des colloïdes magnétiques, ainsi que l'encapsulation du TiO<sub>2</sub><sup>106</sup> ont été très largement décrits. Néanmoins lorsqu'on s'intéresse à la fabrication de ces objets pour une application en encre électrophorétique, les travaux sur ce sujet sont comparativement assez récents et peu nombreux.

Plusieurs systèmes composites polymère/pigments organiques ou inorganiques ont été décrits dans la littérature pour la réalisation de particules électrophorétiques hybrides et s'inspirent du modèle du TiO<sub>2</sub> cité plus haut. Ainsi des pigments ont été encapsulés par un grand nombre de polymères différents comme le polystyrène<sup>63, 107</sup>, le poly(méthacrylate de

méthyle)<sup>62, 108</sup>, le poly(acrylate de sodium)<sup>64</sup>, la poly(4-vinylpyridine)<sup>56</sup>, et de copolymère, *i.e* poly(styrène-*co*-divinylbenzène) greffé polyacrylamide<sup>66</sup>, poly(styrène-*co*-méthacrylate de méthyle-*co*-acrylate de butyle-*co*-acide méthacrylique)<sup>54</sup>, poly(méthacrylate de méthyle-*co*-acide méthacrylique)<sup>109</sup>. Les techniques employées pour réaliser ces particules composites font essentiellement appel à des techniques de polymérisation en milieu hétérogène comme l'émulsion ou la dispersion. Généralement, l'encapsulation est réalisée en milieu aqueux ou alcoolique en présence d'un stabilisant adapté (*e.g.* dodécylsulfate de sodium (SDS) pour l'émulsion et polyvinylpyrrolidone (PVP) pour la dispersion). Les morphologies des particules obtenues sont variées : cœur-écorce<sup>56, 110</sup>, cœur-écorce inversé<sup>111, 112</sup>, cœur-couronne<sup>73</sup> ou parfois indéfinies<sup>64</sup>.

Les propriétés électrophorétiques, elles, sont amenées par des molécules additionnelles et plus rarement par des polymères fonctionnels<sup>56, 109</sup>. Pour caractériser le comportement des systèmes composites lors de l'application des champs électriques, les auteurs utilisent des méthodes diverses comme la mesure du potentiel zéta, de la mobilité électrophorétique ou le changement de couleur d'un dispositif d'affichage. Les temps de réponse vont de 3s à 0.3s<sup>113</sup> selon les auteurs ou les compagnies. Ceci montre bien, vu la rapidité de réponse, que le domaine d'application des encres électrophorétiques est concentré sur l'affichage d'image fixe et non pas sur la visualisation de vidéo (temps de réponse du système inférieur à 40 ms au minimum).

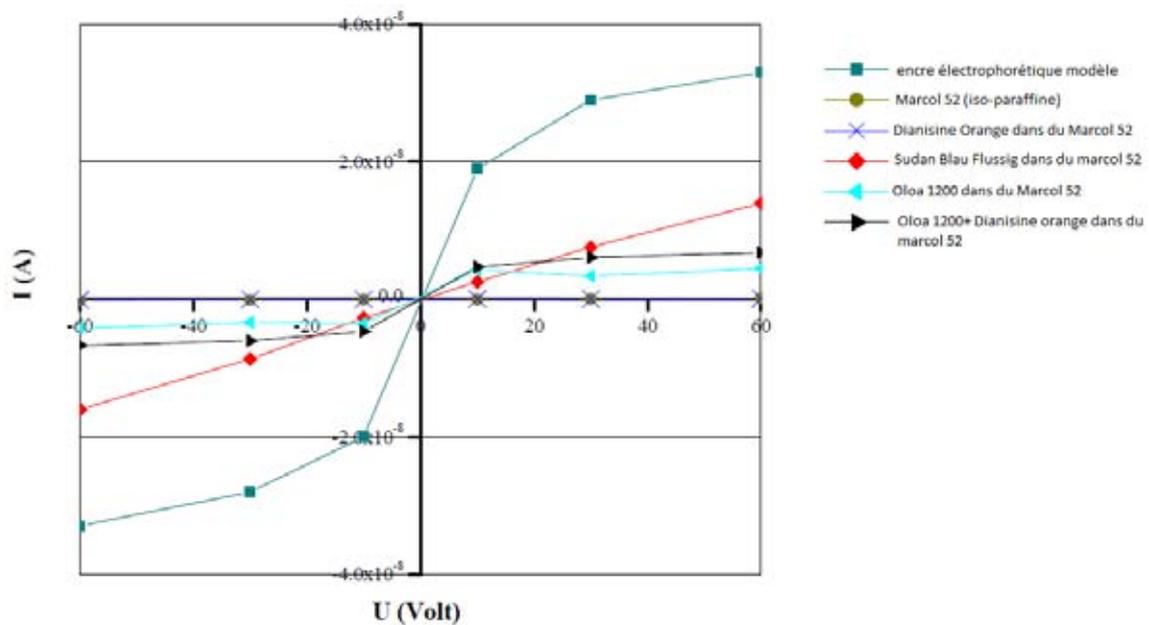
### 3. Objectifs et organisation de la thèse

#### 3.1. Objectifs

L'étude bibliographique non exhaustive de la littérature scientifique sur les systèmes EPIDs révèle la grande complexité de cette catégories d'afficheurs en raison de la variété des paramètres pouvant être faits varier tant dans la synthèse des matériaux que dans la réalisation des dispositifs.

L'élément majeur qui constitue ce type d'afficheur EPID reste néanmoins l'encre électrophorétique. La mobilité des particules qui la constituent est dans la plupart des cas apportée par des molécules ioniques ou des contrôleurs de charge. Or l'ajout de telles

espèces nuit dans le même temps au bon fonctionnement du système en induisant une surconsommation énergétique du dispositif<sup>5</sup> (voir figure 17).



**Fig.17** Variation du courant à travers une cellule électrophorétique selon la nature de la solution électrophorétique<sup>5</sup>

De plus, le milieu support de l'encre électrophorétique revêt une importance particulière notamment pour des critères de stabilité. Ce fluide est souvent de type paraffine ou d'une polarité similaire à cette dernière. Or les synthèses de particules électrophorétiques sont majoritairement réalisées en milieu polaire ou aqueux. Leur stabilisation n'est donc pas garantie dans l'encre finale sans l'ajout d'autres molécules tensioactives. Finalement, tous ces ajouts d'espèces annexes finissent par remplir le milieu électrophorétique de molécules inactives ou nuisibles.

De plus, l'absence de solution EPID commerciale à l'heure actuelle dans le domaine des écrans EPID couleur alors que la part de marché de ces dispositifs augmente, traduit un manque certain au niveau de la technologie.

C'est pourquoi, sur la base de l'étude bibliographique nous nous sommes attachés à définir un cahier des charges visant à améliorer les solutions existantes ainsi qu'à en proposer de nouvelles répondant aux nouveaux besoins :

- Développer de nouvelles voies de synthèse directement dans un milieu organique peu polaire, en un minimum d'étapes, avec une économie d'additifs (*e.g.* molécules chargées)
- Mettre en place un concept pour la réalisation d'afficheurs EPIDs couleurs à haut contraste et sa synthèse associée.
- Intégrer les encres synthétisées dans des démonstrateurs tests pour caractériser les encres ainsi que pour se positionner face aux afficheurs commerciaux.

Cette recherche documentaire nous permet aussi de préciser les caractéristiques des particules électrophorétiques et des encres qui devront être réalisées :

- Les particules électrophorétiques seront préférentiellement des particules hybrides possédant un cœur en pigment inorganique. Ce pigment doit avoir une taille inférieure à 200 nm et le diamètre des particules finales doit être compris entre 250 nm et 1  $\mu\text{m}$ . La monodispersité du système ne sera pas recherchée, aucune étude n'ayant montré que celle-ci avait un impact favorable sur la qualité de l'encre électrophorétique.
- Les polymères utilisés pour former l'écorce autour du pigment ne doivent pas posséder une température de transition vitreuse inférieure à 60°C (application en extérieur) et doivent être non solubles dans le milieu électrophorétique utilisé.
- La stabilité du système colloïdale sera réalisée par des interactions de répulsion stérique induites par des polymères organosolubles ancrés à la surface des particules.

### **3.2. Organisation du manuscrit de thèse**

Le chapitre 1 s'est efforcé de donner une vue globale des connaissances académiques et industrielles actuelles des encres électrophorétiques et des dispositifs d'affichage. Cela nous a permis d'envisager de nouvelles voies de synthèse innovantes qui seront décrites dans les chapitres suivants.

Le chapitre 2 décrira la nouvelle méthode de synthèse de latex polymères fonctionnels en milieu organique peu polaire mise en place pour répondre au cahier des charges. La synthèse de macroamorceurs et l'évolution des caractéristiques des particules synthétisées en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux seront discutés.

Le chapitre 3 décrira plusieurs méthodes de synthèse de particules hybrides mises au point en milieu organique et les caractéristiques des latex obtenus en termes de structure et de réaction aux champs électriques. Les matériaux utilisés feront aussi l'objet d'une discussion (densité, taille, morphologie désirée,...) ainsi que les techniques de modification de ces composés pour les rendre compatibles à la synthèse en milieu peu polaire.

Le chapitre 4 présentera la technologie couleur dans les dispositifs électrophorétiques actuels et l'innovation imaginée pour augmenter leurs performances. Puis les résultats de l'avancement dans la mise au point de cette solution nouvelle seront présentés. Enfin les travaux sur la réalisation d'un démonstrateur comprenant l'électronique ainsi que la structure seront décrits.

Finalement, une conclusion générale sur ce travail de thèse et les perspectives à suivre seront abordées.

## REFERENCES

1. J. Jacobson, WO 98/41899, 1998.
2. A. Jonathan, US 5961804, 1999.
3. M. T. Johnson, G. Zhou, R. Zehner, K. Amundson, A. Henzen and J. v. d. Kamer, *Journal of the Society for Information Display*, 2006, **14**, 175-180.
4. M. Werts and G. Hadziioannou, *Electronic Inks Based on Electrophoretic Particle Dispersions and their Integration to the Electronic Paper*, Strasbourg, 2003.
5. M. Badila, in *Synthesis and characterization of electrophoretic particles for electronic inks*, Strasbourg, 2010.
6. M. Biers, ed., *Electrophoresis: theory, methods, and applications.*, academic press, New york, 1967.
7. M. Von Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, 1918, **92**, 129.
8. D. C. Henry, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 1931, **133**, 106-129.
9. C. Naveen, EP1857866, 2007.
10. S. Balko, WO 20100148385, 2010.
11. C. Naveen, US7502161, 2009.
12. P. C. Daniel J.C, ed., *Les latex synthétiques*, TEC & DOC, 2006.
13. E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, eds., *Theory of stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
14. B. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim.*, 1941, **14**, 633.
15. S. Asakura and F. Oosawa, *Journal of chemical physics*, 1954, **22**, 1255.
16. P. Murau and B. Singer, *Journal of Applied Physics*, 1978, **49**, 4820-4829.
17. G. Hadziioannou, S. Patel, S. Granick and M. Tirrell, *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**, 2869-2876.
18. A. Guyot and K. Tauer, *Advances in Polymer Science*, 1994, **111**, 42-65.
19. J. Besson and N. Billon, *Matériaux pour l'ingénieur*, Gourgues-Lorenzon, A-F. ,Haudin, J-M., 2006.
20. A. Bush, D. H. Pan, C.-M. Cheng and P. Lin, US 6525866, 2003.
21. E. A. Moran, E. J. Pratt, C. A. Herb, M. A. King, L. Zang, C. H. Honeyman, K. L. Houde, R. J. J. Paolini and A. E. Pullen, WO 02093246, 2001.
22. J. P. Wang, X. P. Zhao, H. L. Guo and Q. Zheng, *Optical Materials*, 2008, **30**, 1268-1272.
23. J.-p. Wang, X.-p. Zhao, H.-l. Guo and Q. Zheng, *Langmuir*, 2004, **20**, 10845-10850.
24. C. A. Kim, M. J. Joung, S. D. Ahn, G. H. Kim, S. Y. Kang, I. K. You, J. Oh, H. J. Myoung, K. H. Baek and K. S. Suh, *Synthetic Metals*, 2005, **151**, 181-185.
25. B. J. Park, J. Y. Lee, J. H. Sung and H. J. Choi, *Current Applied Physics*, 2006, **6**, 632-635.
26. K. S. Kim, J. Y. Lee, B. J. Park, J. H. Sung, I. Chin, H. J. Choi and J. H. Lee, *Colloid and Polymer Science*, 2006, **284**, 813-816.
27. G. Li, Y. Q. Feng, X. G. Li, P. Gao, J. Wang and J. Y. Xie, *Journal of Materials Science*, 2007, **42**, 4838-4844.
28. B. K. Green, US2800458, 1957.
29. M. H. Gutcho, *Microcapsules and Microencapsulation Techniques*, Noyes Data Corporation, 1976.

30. S. Leclercq, K. R. Harlander and G. A. Reineccius, *Flavour and Fragrance Journal*, 2009, **24**, 17-24.
31. K. S. Mayya, A. Bhattacharyya and J. F. Argillier, *Polymer International*, 2003, **52**, 644-647.
32. D. J. Burgess and J. E. Carless, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, **98**, 1-8.
33. R. Daniels and E. M. Mittermaier, *Journal of Microencapsulation*, 1995, **12**, 591-599.
34. C. Jegat and J. L. Taverdet, *Polymer Bulletin*, 2000, **44**, 345-351.
35. L. Torini, J. F. Argillier and N. Zydwicz, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3225-3236.
36. K. Landfester, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2009, **48**, 4488-4508.
37. D. Crespy, M. Stark, C. Hoffmann-Richter, U. Ziener and K. Landfester, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3122-3135.
38. H. Johnsen and R. B. Schmid, *Journal of Microencapsulation*, 2007, **24**, 731-742.
39. E. M. Rosenbauer, M. Wagner, A. Musyanovych and K. Landfester, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5083-5093.
40. G. Duthaler, WO 00/59625, 2000.
41. T. Ikeda and M. Nakanishi, US 2002151246, 2002.
42. H. J. Brouwer, G. Hadziioannou, J. C. G. Ruiter and E. M. Terlouw, WO 0036649, 1998.
43. J. Heier, G. Hadziioannou and A. A. J. Ketelaars, WO 02069309, 2001.
44. Z.-A. G. Wu, M. Chan-Park, X. Z. Chen, H. and R.-C. Liang, WO0201281, 2002.
45. W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society*, 1947, **69**, 1428-1444.
46. W. V. Smith and R. H. Ewart, *The Journal of Chemical Physics*, 1948, **16**, 592-599.
47. R. M. Fitch, *British Polymer Journal*, 1973, **5**, 467-483.
48. F. K. Hansen and J. Ugelstad, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1978, **16**, 1953-1979.
49. J. Ugelstad, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1973, **11**, 503-513.
50. A. J. Webster and M. E. Cates, *Langmuir*, 1998, **14**, 2068-2079.
51. M. Antonietti and K. Tauer, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, **204**, 207-219.
52. S. Kobayashi, H. Uyama, J. H. Choi and Y. Matsumoto, *Polymer International*, 1993, **30**, 265-270.
53. D.-G. Yu, J. H. An, J. Y. Bae, D.-J. Jung, S. Kim, S. D. Ahn, S.-Y. Kang and K. S. Suh, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 4693-4698.
54. T. Tan, S. Wang, X. Li, C. Wang and Y. An, *Current Applied Physics*, 2009, **9**, 989-992.
55. M. Badila, A. Hébraud, C. Brochon and G. Hadziioannou, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**, 3602-3610.
56. M. Badila, C. Brochon, A. Hébraud and G. Hadziioannou, *Polymer*, 2008, **49**, 4529-4533.
57. D.-G. Yu, J. H. An, J.-Y. Bae, S. D. Ahn, S.-Y. Kang and K.-S. Suh, *Macromolecules*, 2005, **38**, 7485-7491.
58. S. W. Oh, C. W. Kim, H. J. Cha, U. Pal and Y. S. Kang, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 4987-4991.
59. H. S. Kang, S. W. Oh and Y. S. Kang, MRS 2006, pp. 204-210.
60. L. D. Farrand, US 20110310462, 2011.
61. U. Diebold, *Surface Science Reports*, 2003, **48**, 53-229.

62. J. Y. Lee, J. H. Sung, I. B. Jang, B. J. Park and H. J. Choi, *Synthetic Metals*, 2005, **153**, 221-224.
63. I. B. Jang, J. H. Sung, H. J. Choi and I. Chin, *Journal of Materials Science*, 2005, **40**, 3021-3024.
64. M. Werts, M. Badila, C. Brochon, A. Hébraud and G. Hadziioannou, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 1292-1298.
65. J. H. Kim, H. J. Oh, N. H. Lee, C. R. Yoon, S. J. Kim, W. W. Kim and J. S. Song, *Journal of the Korean Physical Society*, 2006, **48**, 1329-1333.
66. M. K. Kim, C. A. Kim, S. D. Ahn, S.-R. Kang and K. S. Suh, *Synthetic Metals*, 2004, **146**, 197-199.
67. Part, J. H. Kim, H. J. Oh, N. H. Lee, S. H. Shin and S. J. Kim, in *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, Beijing, 2007, pp. 1211-1216.
68. E. Tang, G. Cheng and X. Ma, *Powder Technology*, 2006, **161**, 209-214.
69. D. W. Donigian, US 5643631, 1997.
70. J. D. Feick, M. D. Walls and M. D. Musick, WO/2010/091398, 2010.
71. T. Tan, S. Wang, S. Bian and X. Li, *Synthetic Metals*, 2009, **159**, 1739-1743.
72. J. H. Zhang, C. R. Luo and X. P. Zhao, *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, 2011, **42**, 1559-1562+1568.
73. H. L. Guo and X. P. Zhao, *Optical Materials*, 2004, **26**, 297-300.
74. J. Duan, Y. Feng, G. Yang, W. Xu, X. Li, Y. Liu and J. Zhao, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 1468-1475.
75. H. Mao, C. Wang, K. Zhang and S. Fu, *Polymer Bulletin*, 2011, **67**, 1379-1391.
76. A. P. Philipse and A. Vrij, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, **128**, 121-136.
77. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **197**, 293-308.
78. M. Abboud, M. Turner, E. Duguet and M. Fontanille, *Journal of Materials Chemistry*, 1997, **7**, 1527-1532.
79. K. Fujiki, M. Sakamoto, T. Sato and N. Tsubokawa, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2000, **37**, 357-377.
80. J. Lin, J. A. Siddiqui and R. M. Ottenbrite, *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, **12**, 285-292.
81. D. Maity and D. C. Agrawal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **308**, 46-55.
82. C. d. Zobrist, J. Sobocinski, J. I. Lyskawa, D. Fournier, V. r. Miri, M. Traisnel, M. Jimenez and P. Woisel, *Macromolecules*, 2011, **44**, 5883-5892.
83. Z. Ni, B. Liu, C. D. Liao, H. H. Chen, Z. C. Xie and Z. Y. Wang, *Shenzhen Daxue Xuebao (Ligong Ban)/Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2008, **25**, 308-313.
84. D. Li, Y. Le, X.-Y. Hou, J.-F. Chen and Z.-G. Shen, *Synthetic Metals*, 2011, **161**, 1270-1275.
85. X. Y. Hou, Q. Bi, J. F. Chen and Y. Le, *Gao Xiao Hua Xue Gong Cheng Xue Bao/Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2012, **26**, 119-125.
86. Z. Ni, L. S. Liu and D. Li, *Shenzhen Daxue Xuebao (Ligong Ban)/Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2009, **26**, 251-256.
87. S. M. Wang, D. W. Wang and X. P. Zhao, *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, 2010, **41**, 421-424.

88. J. L. Luna-Xavier, A. Guyot and E. Bourgeat-Lami, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **250**, 82-92.
89. D. Qi, Y. Bao, Z. Weng and Z. Huang, *Polymer*, 2006, **47**, 4622-4629.
90. Á. Costoyas, J. Ramos and J. Forcada, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**, 935-948.
91. G. Liu, H. Zhang, X. Yang and Y. Wang, *Polymer*, 2007, **48**, 5896-5904.
92. G. Liu, X. Yang and Y. Wang, *Polymer*, 2007, **48**, 4385-4392.
93. S. Chalaye, E. Bourgeat-Lami, J. L. Putaux and J. Lang, *Macromolecular Symposia*, 2001, **169**, 89-96.
94. E. J. Park, W. S. Kim, H. S. Hwang, C. Park and K. T. Lim, *Macromolecular Symposia*, 2007, **249-250**, 196-201.
95. K. Furusawa, Y. Kimura and T. Tagawa, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, **109**, 69-76.
96. W.-D. Hergeth, U.-J. Steinau, H.-J. Bittrich, G. Simon and K. Schmutzler, *Polymer*, 1989, **30**, 254-258.
97. I. Sonđi, T. H. Fedynyshyn, R. Sinta and E. Matijević, *Langmuir*, 2000, **16**, 9031-9034.
98. W. D. Hergeth, P. Starre, K. Schmutzler and S. Wartewig, *Polymer*, 1988, **29**, 1323-1328.
99. K. Nagai, Y. Ohishi, K. Ishiyama and N. Kuramoto, *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, **38**, 2183-2189.
100. E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, C. Gauthier, L. David and G. Vigier, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, **242**, 105-122.
101. P. Espiard, A. Guyot, J. Perez, G. Vigier and L. David, *Polymer*, 1995, **36**, 4397-4403.
102. D. Nguyen, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami and E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 9392-9400.
103. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **210**, 281-289.
104. Y. Deng, L. Wang, W. Yang, S. Fu and A. Elaïssari, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **257**, 69-78.
105. S. Braconnot, C. Hoang, H. Fessi and A. Elaïssari, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 624-630.
106. C. H. M. Caris, L. P. M. Van Elven, A. M. Van Herk and A. L. German, *British Polymer Journal*, 1989, **21**, 133-140.
107. T. Wen, X. Meng, Z. Li, J. Ren and F. Tang, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 8112-8117.
108. B. J. Park, S. Y. Hong, H. H. Sim, H. J. Choi and Y. S. Yoon, *Materials Chemistry and Physics*, 2012.
109. J. H. Park, M. A. Lee, B. J. Park and H. J. Choi, *Current Applied Physics*, 2007, **7**, 349-351.
110. J. I. Kong, M. H. Kim, J. H. Jung, H. J. Kim, D. M. Park, H. Jeong, J. S. Noh and C. A. Kim, 2010, pp. 610-611.
111. X. Fang, H. Yang, G. Wu, W. Li, H. Chen and M. Wang, *Current Applied Physics*, 2009, **9**, 755-759.
112. I. B. Jang, J. H. Sung, H. J. Choi and I. Chin, *Synthetic Metals*, 2005, **152**, 9-12.
113. J. Heikenfeld, P. Drzaic, J.-S. Yeo and T. Koch, *Journal of the Society for Information Display*, 2011, **19**, 129-156.

---

## Chapitre 2 :

Polymérisation en dispersion en  
milieu organique de monomères  
fonctionnels

---



## **SOMMAIRE CHAPITRE 2**

<b>1. ETAT DE L'ART</b>	<b>48</b>
<b>2. SYNTHÈSE DE MACROAMORCEURS POLYACRYLATES PAR NMRP</b>	<b>50</b>
<b>3. POLYMERISATION EN DISPERSION ORGANIQUE</b>	<b>53</b>
3.1. Influence du choix du système monomère/solvant/polymère	54
3.2. Influence de la masse molaire du macroamorceur	59
3.3. Influence du ratio monomère/macroamorceur sur la taille des particules	60
3.4. Utilisation d'un coamorceur	63
3.5. Réticulation des particules	66
3.6. Coloration des particules	68
<b>4. CONCLUSION</b>	<b>70</b>

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la synthèse de particules électrophorétiques dans des milieux organiques peu polaires était très peu utilisée et que la charge de ces particules était apportée majoritairement par des molécules additionnelles. Suivant le cahier des charges que nous avons défini, la synthèse de particules par des procédés de polymérisation en milieu hétérogène de monomères fonctionnels nous apparaît comme une solution prometteuse. Dans ce chapitre nous allons d'abord introduire nos résultats par un rapide état de l'art des méthodes de polymérisation en dispersion organique puis développer les résultats que nous avons obtenus.

## 1. Etat de l'art

La synthèse de colloïdes peut être réalisée par polymérisation en milieu hétérogène de différentes façons<sup>1-3</sup>. Toutes les différentes voies décrites mènent à l'obtention d'objets de taille contrôlée (micrométriques ou nanométriques) pouvant avoir des fonctionnalités diverses et qui sont très employés dans beaucoup de domaines industriels comme les adhésifs, les peintures, le textile, les cosmétiques et le domaine médical<sup>4</sup>. L'une des voies de synthèse colloïdale est connue sous le nom de polymérisation en dispersion organique (ou non-aqueous dispersion, NAD)<sup>5</sup>. Cette méthode a beaucoup été étudiée dans les années soixante à cause de son potentiel et de sa simplicité pour obtenir des latex polymères par un procédé en une seule étape. Aujourd'hui, bien que les recherches soient plus focalisées sur la polymérisation par dispersion en milieu aqueux à cause de la toxicité des solvants, du développement de la chimie verte et des applications dans le domaine biologique des latex, il existe des applications qui nécessitent toujours des latex formulés dans des solvants organiques peu polaires. Il s'agit dans ces cas là de répondre à des contraintes spécifiques comme l'isolation électrique ou la présence d'hydrophobie par exemple. En polymérisation en dispersion, tous les réactifs, *i.e* les stabilisants, les amorceurs, les monomères et autres additifs, forment une unique phase homogène au début de la réaction<sup>6</sup>. Au cours de la polymérisation des chaînes polymères précipitent pour former des particules (apparition de nuclei puis de particules par coalescence, *cf.* chapitre 1). Le stabilisant est un réactif important en polymérisation en dispersion car il va être en partie responsable de la non-agrégation du latex pendant et après sa formation. Le type de stabilisant utilisé dépend directement du milieu réactionnel et du type de répulsion voulu entre les particules (*e.g.*

effets stériques, électrostatiques voire les deux de façon concomitante). Alors que des macromolécules comme la polyvinylpyrrolidone ou des poly(acide acrylique)s sont largement utilisées en milieu polaire, celles-ci ne sont pas adaptées dans des milieu peu polaires ou apolaires (e.g. alcanes, toluène,...). En effet en NAD, les stabilisants doivent d'une part être solubles dans le solvant organique, et d'autre part pouvoir stabiliser les particules uniquement à l'aide des phénomènes de répulsion stérique, l'efficacité des répulsions électrostatiques étant très diminuée par la faible constante diélectrique des solvants utilisés. Les stabilisants sont en général composés d'une partie organosoluble qui assurera la répulsion entre les particules et d'une partie ayant une affinité pour la surface du colloïde à stabiliser.

La polymérisation en dispersion organique du méthacrylate de méthyle est de loin le système le plus étudié<sup>3, 7, 8</sup> même si l'utilisation du styrène et d'autres monomères vinyliques comme l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile ou le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle a aussi été rapportée<sup>9-13</sup>. En ce qui concerne les stabilisants, de nombreux copolymères, chacun dépendant du milieu organique utilisé, ont été décrits comme efficaces pour obtenir des latex stables. Pour les milieux de types alcanes, la plupart des copolymères synthétisés contiennent un bloc de polyisoprène<sup>14</sup>, de poly(éthylène-co-propylène)<sup>15, 16</sup>, de polydiméthylsiloxane<sup>17</sup>, ou plus récemment de poly (acrylate d'octadécyle)<sup>18</sup>. Le second bloc est quant à lui, très dépendant du polymère qui va constituer les particules de latex et donc l'utilisation de poly(méthacrylate de méthyle) ou de polystyrène est souvent décrite<sup>10, 19</sup>. Une autre façon de stabiliser des particules en dispersion organique est l'utilisation de stabilisants réactifs ou macromonomères<sup>20-24</sup> mais très peu d'auteurs ont décrit l'utilisation de macro-amorceurs pour stabiliser des latex en polymérisation en dispersion organique<sup>8, 25</sup>. Néanmoins, Delaittre *et coll* ont publié la synthèse et l'emploi de tels composés pour la préparation de petites particules faiblement dispersées d'acrylate de n-butyle ou de styrène par polymérisation en milieu aqueux<sup>26-28</sup>. Selon leurs travaux, les macroamorceurs possèdent des propriétés particulières comparés à des stabilisants plus classiques et semblent très efficaces pour obtenir en une seule étape des latex très stables, tout en ayant un bon contrôle de la taille des particules.

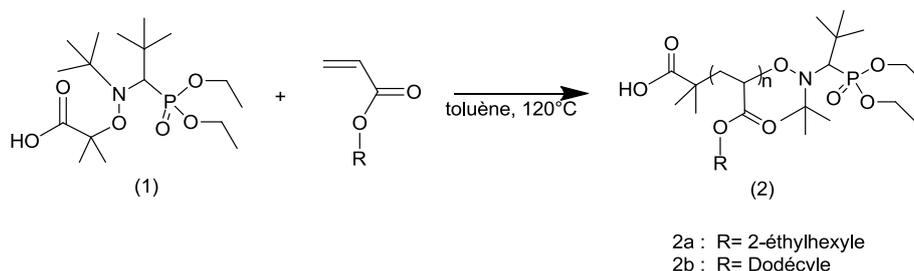
La polymérisation radicalaire contrôlée et plus particulièrement la NMRP « nitroxide mediated radical polymerization » permet de synthétiser dans des conditions peu contraignantes une large gamme de polymères et de copolymères à blocs avec un bon contrôle des masses molaires et de la dispersité, qui peuvent servir de matériaux stabilisants pour les polymérisations en milieu hétérogène<sup>3</sup>. La synthèse de copolymères à blocs par NMRP pour stabiliser des colloïdes en milieu aqueux a été décrite par plusieurs auteurs qui ont comparé leurs usages à celui de petites molécules de tensioactifs<sup>29</sup>. Les copolymères poly(acide acrylique)-*b*-polystyrène<sup>30</sup> et poly(chlorure de vinylbenzyltriethylammonium)-*b*-poly(styrène)<sup>31, 32</sup> ont été étudiés en détail du point de vue de leur masse molaire, leur balance hydrophyle/hydrophobe (HLB) et leur concentration, dans la polymérisation en émulsion du styrène<sup>33</sup>. La polymérisation par RAFT a, elle aussi, été utilisée pour la production de stabilisant réactif à base de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) pour la dispersion en milieu organique dans les travaux de Houillot et Raust pour la production de particules de méthacrylate de méthyle<sup>34, 35</sup>. En s'inspirant de travaux déjà réalisés en milieu aqueux<sup>28, 36-38</sup>, le développement de macroamorceurs acrylates par NMRP pour la polymérisation de monomères fonctionnels chargeables en dispersion dans les milieux organiques peut être un défi intéressant.

La suite du chapitre décrira la méthode de synthèse de particules à base de monomères fonctionnels (4-vinylpyridine, acide acrylique, diméthylaminoéthylméthacrylate,..) en utilisant des macroamorceurs organosolubles synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée.

## 2. Synthèse de macroamorceurs polyacrylates par NMRP

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à synthétiser des macroamorceurs organosolubles par polymérisation radicalaire contrôlée. La voie retenue consiste à utiliser une alkoxyamine développée par Arkéma, le « blocbuilder™ » comme illustré sur la figure 1. Le choix de cet amorceur NMRP a été fait en raison de sa stabilité à température ambiante, mais aussi des nombreuses possibilités qu'il offre en termes de diversité de monomères à polymériser, de milieux de polymérisations et de copolymérisation. Entre autres cette molécule permet l'amorçage de la polymérisation au-dessus de 90°C, et donc une fois la polymérisation terminée et le système refroidi à température ambiante, on obtient un

macroamorceur stable à l'air, ce qui va amplement simplifier le procédé de polymérisation par la suite.



**Fig.1** Synthèse du macroamorceur par NMRP (1) blocbuilder™, (2a) macroamorceur poly(acrylate de 2-éthylhexyle), (2b) macroamorceur poly(acrylate de lauryle)

Deux types de monomères acrylates ont été choisis pour être polymérisés selon le protocole donné en annexe : l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate de lauryle. Les polymères obtenus possèdent de bonnes solubilités dans plusieurs solvants organiques et sont donc qualifiés en tant que partie organosoluble pouvant apporter de la répulsion stérique entre les particules. Des tests de solubilité sur les deux poly(acrylates) synthétisés nous ont montré que le poly(acrylate de 2-éthylhexyle), PEHA, sera préférentiellement utilisé dans le toluène alors que le poly(acrylate de lauryle), PAL le sera plutôt dans les milieux alcanes. Les polymères synthétisés ont été caractérisés par RMN du proton et SEC pour déterminer leurs caractéristiques (spectres en annexe A01-A04).

**Tableau 1** Conditions expérimentales pour la synthèse du macro-amorceur, 120°C, dans le toluène

Echantillon #	[monomère] (mol/l)	[1] (mmol/l)	Temps (min)	$\overline{Mn}_{th}^c$ (g/mol)	$\overline{Mn}_{exp}^d$ (g/mol)	Conversion <sup>e</sup>	$\mathfrak{D}^d$
Ma(EHA) <sub>1</sub>	2,40 <sup>a</sup>	14,7	20	5700	6000	19%	1,2
Ma(EHA) <sub>2</sub>	2,40 <sup>a</sup>	14,7	30	8400	9500	28%	1,3
Ma(EHA) <sub>3</sub>	2,40 <sup>a</sup>	14,7	60	10800	11500	36%	1,4
Ma(EHA) <sub>4</sub>	2,40 <sup>a</sup>	8,85	120	20000	17000	40%	1,4
Ma(EHA) <sub>5</sub>	2,40 <sup>a</sup>	6	120	26000	24000	35%	1,4
Ma(AL) <sub>1</sub>	1,82 <sup>b</sup>	14,7	20	5100	5500	17%	1,3

<sup>a</sup> acrylate de 2-éthylhexyle utilisé comme monomère, <sup>b</sup> acrylate de lauryle utilisé comme monomère

<sup>c</sup> Masse molaire visée rapportée à la conversion obtenue

<sup>d</sup> Déterminée par SEC dans le THF avec des standards de polystyrène comme étalonnage,  $\mathfrak{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$

<sup>e</sup> Déterminée par gravimétrie

Le tableau 1 montre les différents macroamorceurs de PEHA de différentes masses molaires qui ont été obtenus afin d'étudier l'influence de la longueur de chaîne sur la taille des particules colloïdales (voir partie suivante).

Dans tous les cas, la polymérisation a été arrêtée à des conversions inférieures à 80% afin de limiter les réactions secondaires comme la terminaison ou les réactions de transfert (phénomènes déjà connus en polymérisation radicalaire contrôlée<sup>39</sup>). Toutefois le petit épaulement visible sur certaines des analyses SEC (annexes fig.A02, A03) indique que ces réactions ne sont pas totalement éliminées de la polymérisation.

Toutes les chaînes de polymère synthétisées à cette étape peuvent réamorcer une nouvelle polymérisation. Pour le vérifier nous avons fait croître des blocs de PMMA en chauffant à nouveau le milieu à 120°C en présence de MMA (et 3% molaire de styrène pour améliorer le contrôle de la réaction<sup>40</sup>). Une analyse SEC des chaînes de copolymère formées après une deuxième étape de polymérisation a été réalisée (figure 2). Les pics visibles sur les chromatogrammes sont bien séparés et le peu de chevauchement entre eux indique qu'il n'y a quasiment pas eu de désactivation des chaînes. Tous les macroamorceurs sont donc capables de réamorcer des chaînes de polymère.

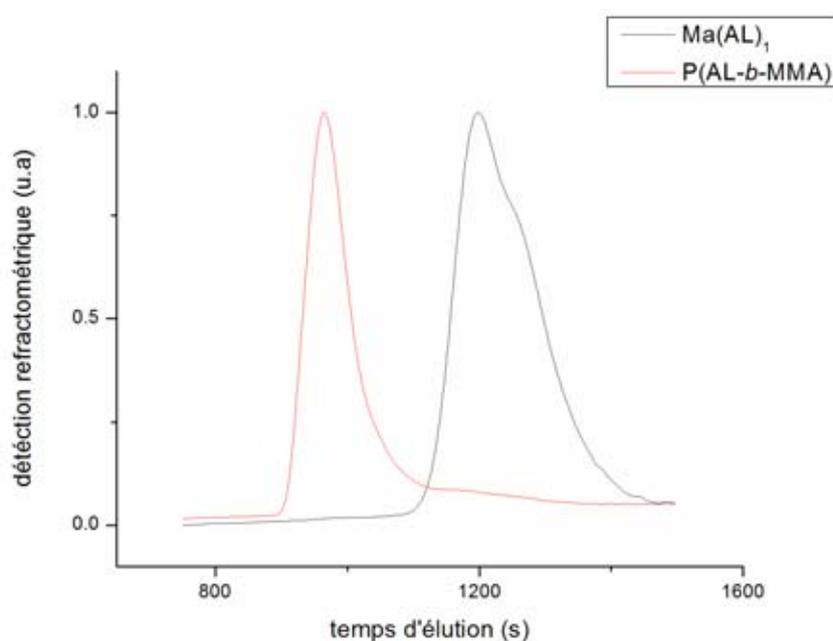


Fig.2 Chromatogrammes de SEC (THF, standards de polystyrène) a) du macroamorceur  $Ma(AL)_1$  avant polymérisation, b) des chaînes de  $P(AL-b-PMMA)$  formées par réamorçage à partir du  $Ma(AL)_1$ .

En conclusion, la NMRP nous a permis de produire des macro-amorceurs bien définis de PEHA et de PAL, un prérequis nécessaire pour réaliser la polymérisation en dispersion organique tel que nous l'avons envisagée.

### 3. Polymérisation en dispersion organique

Cette partie est consacrée à la polymérisation en dispersion organique de monomères fonctionnels en présence de stabilisants stériques de type macroamorceur. L'étude de l'influence de divers paramètres sur la taille des particules et la stabilité des latex sera plus particulièrement discutée.

Le schéma suivant (figure 3) récapitule notre approche en dispersion organique. Le stabilisant généralement utilisé est remplacé par l'utilisation du macroamorceur qui va permettre de démarrer la polymérisation et en même temps d'induire des répulsions stériques entre les particules. Ce dernier sera, de plus, attaché de manière covalente à la surface de la particule, garantissant sa stabilisation au cours du temps. Le protocole utilisé pour la synthèse des latex est donné dans la partie expérimentale en annexe du chapitre 2.

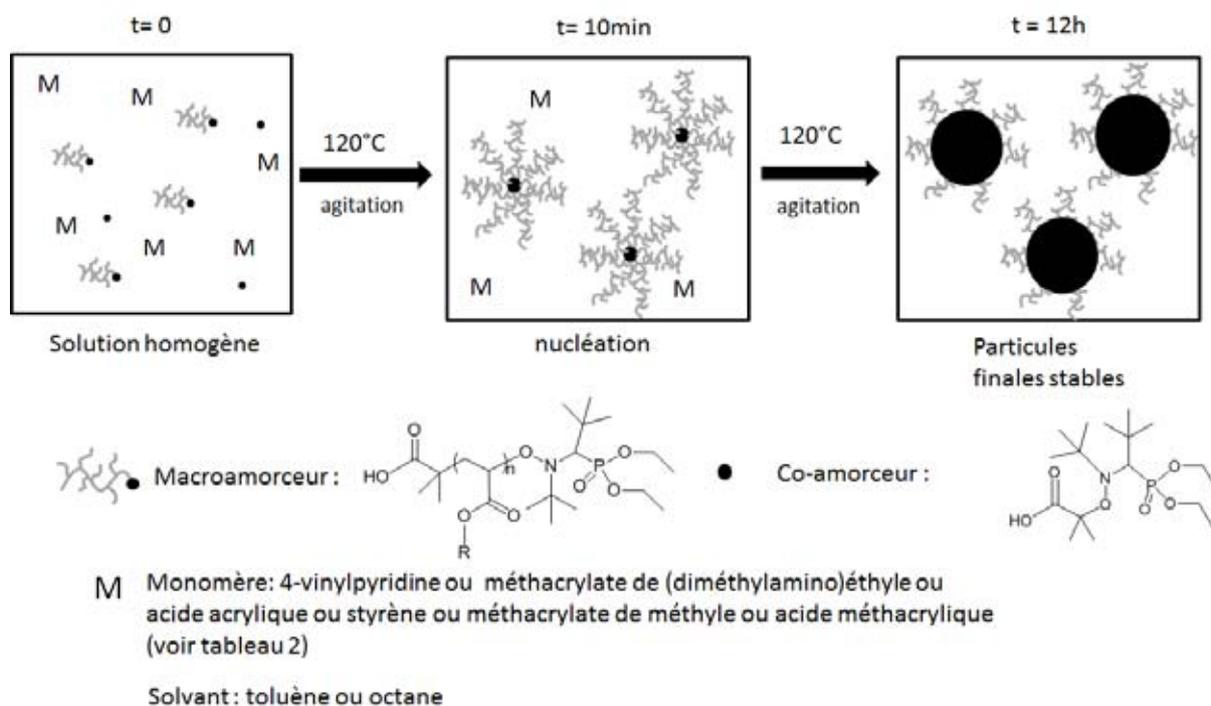


Fig.3 Schéma d'une polymérisation en dispersion en présence d'un macro-amorceur

### 3.1. Influence du choix du système monomère/solvant/polymère

La polymérisation en dispersion se présentant sous la forme d'une phase homogène au départ, le choix du solvant par rapport au couple monomère/polymère est crucial. En effet, les interactions entre celui-ci et le polymère en croissance vont conditionner le bon déroulement des étapes de nucléation des particules ainsi que leur croissance. Notre objectif étant de synthétiser des particules de polymères possédant des groupements chargeables, tout un panel de combinaisons monomères/solvant/polymère a été testé afin de déterminer les conditions optimales de préparation. Les milieux choisis devant être peu polaires et la réaction de polymérisation se déroulant à une température proche de 120°C, le toluène et l'octane ont été sélectionnés comme solvants possibles (milieux sous pression en ce qui concerne le toluène, la température de réaction étant légèrement supérieure à celle d'ébullition du solvant). De plus des mélanges entre différents polymères chargeables (acide acrylique, acide vinylbenzoïque,..) et « neutre » (PMMA, PS) ont aussi été réalisés (tableau 2) afin de pallier les difficultés que nous avons pu rencontrer. Bien que le rapport solvant/monomère (v/v) soit important pour ce type de polymérisation en milieu dispersant, nous avons choisi de le garder dans tout ce chapitre à une valeur constante et égale à 8, sauf dans quelques cas où il a été ajusté à 16 pour des tests de stabilité (voir tableau 2).

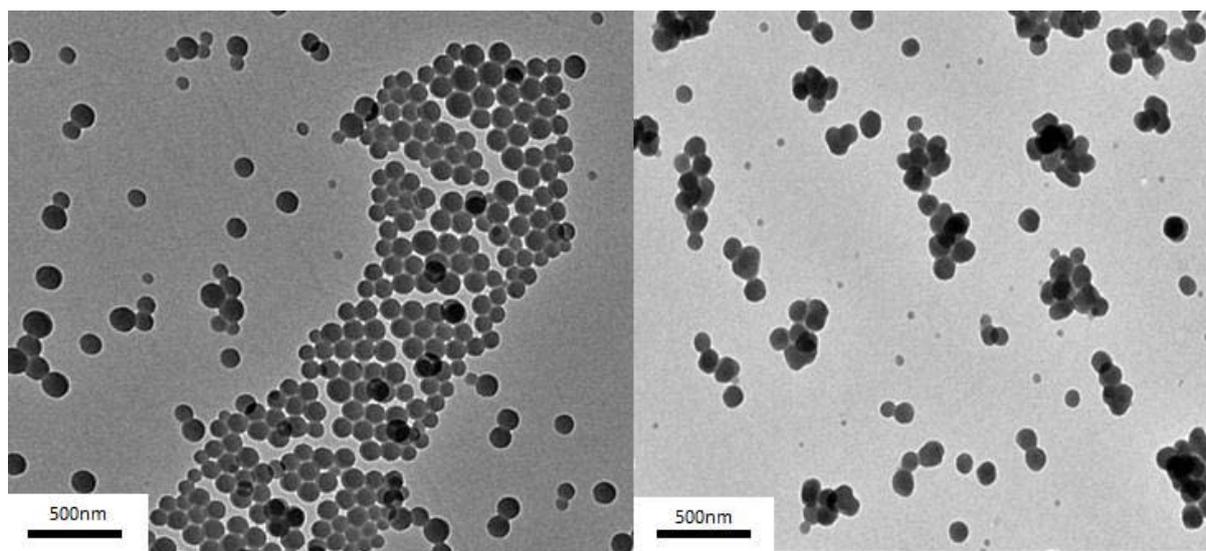
Dans le cas des particules chargeables positivement, les monomères utilisés pour produire les particules sont la 4-vinylpyridine (4VP) ainsi que la méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle (DMAEMA). Le polymère associé à la DMAEMA ayant une Tg de 18°C<sup>41</sup>, nos travaux se sont concentrés particulièrement sur la 4VP. Néanmoins pour renforcer la basicité des particules synthétisées, un peu de DMAEMA (pKa=8,44<sup>42</sup>) a pu être mélangé à la 4VP (pKa= 5,62<sup>43</sup>). Que ce soit dans le toluène ou dans l'octane, des particules de P4VP ont pu être préparées (tableau 2 L1, L7). Les latex obtenus sont stables et de morphologie sphérique. Quand on intègre 10% molaire de DMAEMA, la formation et la stabilité du latex restent inchangées par rapport à la P4VP (cf figure 4).

**Tableau 2** Combinaisons monomère/solvant/polymère testées en polymérisation en dispersion organique, à 120°C pendant 12h : 4g de monomère en présence de 0,2g de macroamorceur.

Echantillon #	Macroamorceur	solvant	1 <sup>er</sup> monomère	2 <sup>ème</sup> monomère	Etat de la dispersion
L1	Ma(EHA) <sub>1</sub>	toluène	4-vinylpyridine	-	Particules
L2	Ma(EHA) <sub>1</sub>	toluène	4-vinylpyridine	DMAEMA	Particules
L3	Ma(EHA) <sub>1</sub>	toluène	acide 4- vinylbenzoïque	-	Agrégats <sup>a,b</sup>
L4	Ma(EHA) <sub>1</sub>	toluène	Acide acrylique	-	Gélification du milieu <sup>a</sup> , Agrégats <sup>b</sup>
L5	Ma(EHA) <sub>1</sub>	toluène	Acide méthacrylique	-	Gélification du milieu <sup>a</sup> , Agrégats <sup>b</sup>
L6	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	2-amino styrene	-	Pas de particules
L7	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	4-vinylpyridine	-	Particules
L8	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	Styrene	-	Agrégats <sup>a,b</sup>
L9	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	Acide acrylique	-	Gélification du milieu <sup>a</sup> , Agrégats <sup>b</sup>
L10	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	Acide méthacrylique	-	Gélification du milieu <sup>a</sup> , Agrégats <sup>b</sup>
L11	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	Acide 4- vinylbenzoïque	-	Agrégats <sup>a,b</sup>
L12	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	MMA	-	Particules
L13	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	MMA	Acide acrylique	Particules
L14	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	tert-butyl acrylate	-	Pas de particules
L15	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	MMA	tert-butyl acrylate	Agrégats <sup>a,b</sup>
L16	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	MMA	styrène	Particules

<sup>a</sup> ratio solvant/monomère égal à 8 (v/v)

<sup>b</sup> ratio solvant/monomère égal à 16 (v/v)

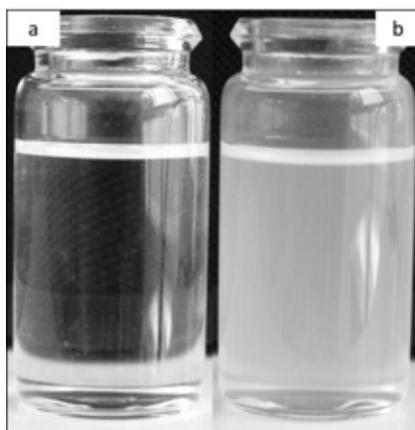


**Fig.4** Images de TEM a) Latex de P4VP, b) Latex de poly(4VP- co- DMAEMA), obtenus par polymérisation en dispersion organique.

Quant aux particules « chargeables » négativement, un grand nombre de monomères a été testé (cf tableau 2, L3-5, L9-11). Nous avons observé la formation d'agrégats ou la gélification du milieu réactionnel dans le cas des particules constituées d'homopolymères. L'origine possible de ce phénomène vient des interactions entre les différents groupes carboxyliques durant le processus de nucléation par liaisons hydrogènes. L'augmentation du ratio solvant/monomère ne nous a pas permis d'empêcher ces situations alors que la copolymérisation des monomères acryliques avec du MMA et du styrène améliore largement la formation des particules. On peut noter que parmi les deux monomères « neutres », les meilleurs résultats sont obtenus avec le MMA. Ceci est en accord avec la différence entre les paramètres de solubilité des polymères comparés avec celui du solvant ( $\delta_{\text{octane}}=7,5 \text{ (cal.cm}^{-3})^{1/2} < \delta_{\text{PS}}= 8,7 \text{ (cal.cm}^{-3})^{1/2} < \delta_{\text{PMMA}}=9,5 \text{ (cal.cm}^{-3})^{1/2}$ ).

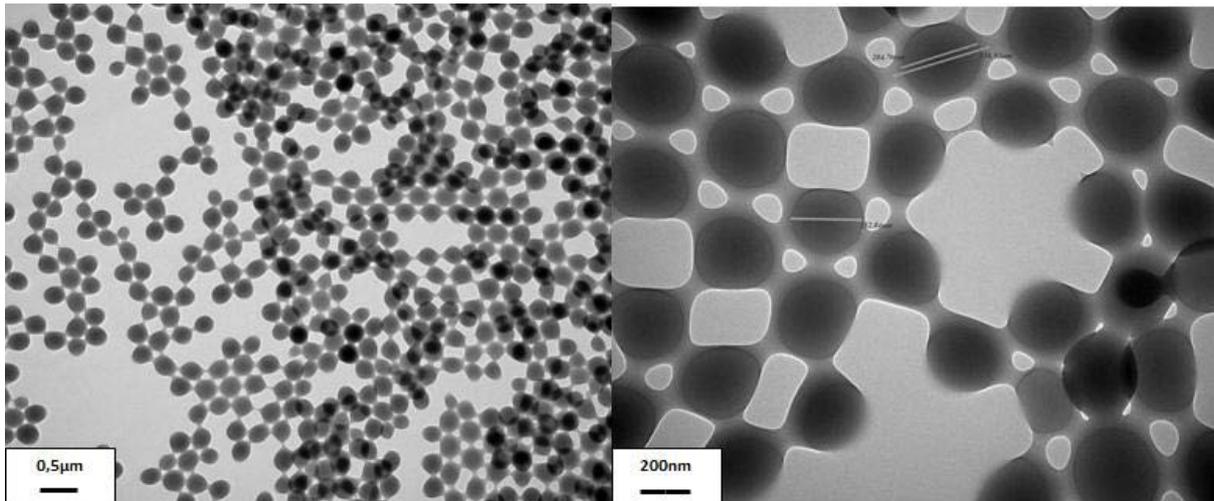
Un élément supplémentaire indiquant que le problème se situe bien au niveau de la nucléation des particules, est que la copolymérisation de l'acide acrylique avec les monomères neutres ne permet de produire des particules bien définies que si son ajout dans le milieu réactionnel est fait après la nucléation primaire des particules. Ainsi l'acide acrylique est incorporé dans les particules déjà existantes et ne perturbe pas la formation du latex. Cette incorporation ne peut être que très difficilement caractérisée par RMN du proton en raison des difficultés liées à la quantification du proton carboxylique. Celui-ci

n'est effectivement visible seulement dans des conditions très particulières non applicables à notre système (DMSO à basse température par exemple pour limiter les échanges de ce proton avec le solvant environnant). Une manière indirecte pour prouver l'incorporation de l'acide acrylique est de comparer la solubilité de particules de PMMA pures et des particules de poly(MMA-co-AA) dans le chloroforme. Comme on le voit sur la fig.5, les particules contenant du poly(acide acrylique) ne se dissolvent pas dans le solvant et continuent à former un latex.



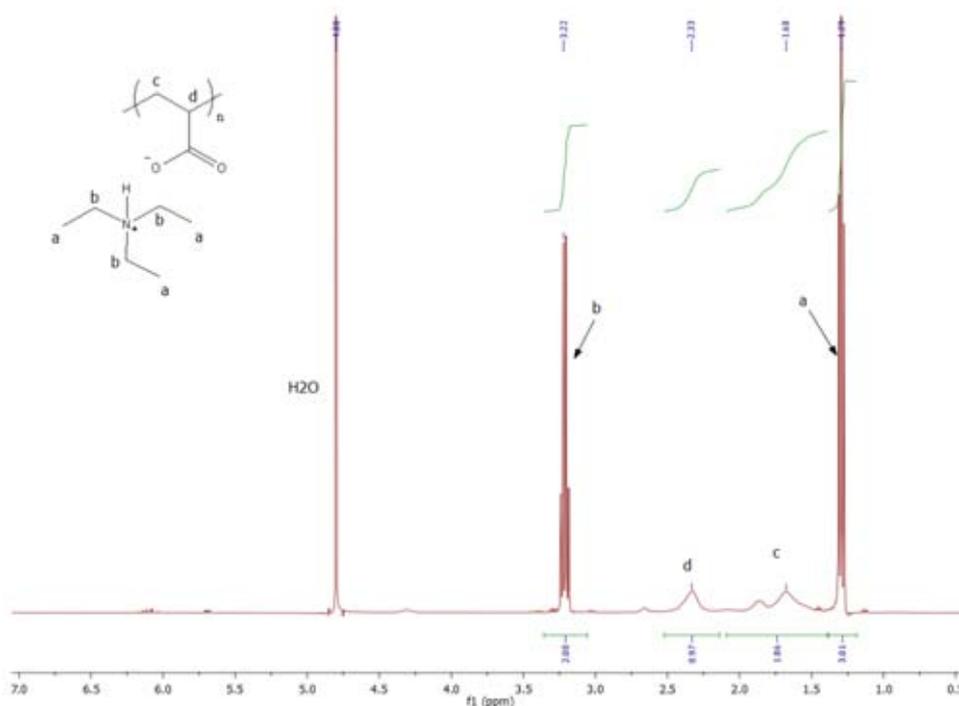
**Fig.5** a) particules de PMMA (L12) dans du chloroforme b) particules P(MMA-co-AA) (L13) dans le chloroforme.

Une autre solution envisagée pour réussir à polymériser l'acide acrylique sans avoir recours à la copolymérisation avec un autre monomère, est la suppression des liaisons hydrogènes pendant la polymérisation. Cela peut être fait en déprotonant l'acide acrylique grâce à une base organique, la triéthylamine. Un léger excès de cette base est ajouté doucement avant le début de la polymérisation au milieu réactionnel plongé dans un bain de glace. Ensuite la réaction est conduite de manière classique. A la fin de la polymérisation, aucun problème de gélification du milieu ou d'agrégation n'est observé. La suppression des hydrogènes acides du monomère résout donc les problèmes de formation des particules en leur permettant de nucléer correctement puis de grossir indépendamment les unes des autres. Les clichés obtenus par TEM nous montrent que les particules formées possèdent une morphologie bien définie, les ponts entre les particules de la figure 6b n'étant dus qu'à la fusion du latex sous l'effet du faisceau électronique du microscope. De plus, devant l'observation de propriétés optiques particulières du latex que nous ne décrivons pas ici (fluorescence), une analyse RMN a été réalisée en complément pour vérifier la composition chimique particules polymères (fig.7).



**Fig.6** Images TEM de particules de poly(acide acrylique) déprotonées par la triéthylamine

Les pics de la triéthylamine situés normalement à  $\delta=0,99\text{ppm}$  ( $\text{CH}_3$ ) et  $\delta=2,57\text{ppm}$  ( $\text{CH}_2$ ) subissent un décalage à  $\delta=1,29\text{ppm}$  et  $\delta=4,80\text{ppm}$ . Ce décalage vient de la quaternisation de l'atome d'azote qui induit un déblindage des protons environnants. Les intégrations montrent qu'il y a 3 molécules de triéthylamine par motif acrylique. La déprotonation de l'acide acrylique est donc totale et la présence d'un surplus de triéthylamine, malgré les étapes de purification (centrifugation/redispersion, voir partie expérimentale chapitre 2), n'a pas pu être évitée.



**Fig.7** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) du poly(acide acrylique) déprotoné par triéthylamine.

### 3.2. Influence de la masse molaire du macroamorceur

Des macroamorceurs bien définis de PEHA de différentes masses molaires (cf partie I) ont été synthétisés ( $M_n=6000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}=1,2$ ;  $M_n=9500 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}=1,3$ ;  $M_n=11500 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}=1,4$ ;  $M_n=17000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}=1,4$ ;  $M_n=24000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\bar{D}=1,4$ ) et ont été utilisés lors de la synthèse de P4VP en polymérisation en dispersion afin d'observer leurs effets sur la formation et la morphologie des particules. Ainsi des plusieurs lots de particules de P4VP ont été préparées comme indiqué dans le tableau 3.

**Tableau 3** Effet de la masse molaire du macroamorceur PEHA sur la taille des particules de P4VP. Synthèse effectuée dans 35ml de toluène à 120°C pendant 12h sous agitation magnétique (750 rpm) en présence de: 46mmol de 4VP et  $3,45.10^{-2}$  mmol de macroamorceur

Echantillon #	Macroamorceur Ma (EHA) (g.mol)	Taille des particules (nm) <sup>a</sup>	Conversion <sup>b</sup>
S1	6000	64 - 178	95%
S2	9500	72 - 183	97%
S3	11500	66 - 188	95%
S4	17000	66 - 173	96%
S5	24000	76 - 197	96%

<sup>a</sup> Déterminée par DLS (annexe A06-A10)

<sup>b</sup> Déterminée par gravimétrie

Il apparaît que la masse molaire des macro-amorceurs n'a pas d'effet sur la taille des particules. Nous en déduisons la conclusion suivante: la surface stabilisée par molécule de macro-amorceurs ne change pas de manière significative sur la plage de masse molaire que nous avons testée et le nombre de stabilisants par particule reste le même. Si ce nombre d'espèce stabilisante par particule avait diminué et que dans le même temps la surface stabilisée par molécule avait augmenté nous aurions observé un changement de taille du latex, sachant qu'à la fin de la réaction la conversion des différents latex est semblable (voir tableau 3). Il est aussi possible que nous ne puissions observer un effet plus significatif qu'en

augmentant de manière importante la masse molaire du macroamorceur (50000 g.mol<sup>-1</sup> par exemple). Malheureusement nous n'avons pas réussi à réaliser des macroamorces de plus de 25000 g.mol<sup>-1</sup> avec de suffisamment faibles dispersités nous permettant de vérifier cette hypothèse. Au dessus de cette limite nous observons une augmentation de la dispersité du macroamorceur sans changement de sa masse molaire, ceci pouvant résulter de réactions de transfert irréversibles.

### 3.3. Influence du ratio molaire monomère/macroamorceur sur la taille des particules

La quantité de macro-amorceur est un paramètre clé pour contrôler et faire varier la taille des particules de polymères puisqu'il joue aussi le rôle de stabilisant stérique de ces objets. Comme décrit dans le tableau 4, nous avons fait varier le rapport des quantités de macroamorceur tout en gardant constante celle de monomère.

**Tableau 4** Polymérisation de la 4VP en présence d'un macroamorceur stabilisant stérique Ma(EHA)<sub>1</sub> de 6000g.mol<sup>-1</sup>, à 120°C pendant 12h : effet de la concentration de macroamorceur

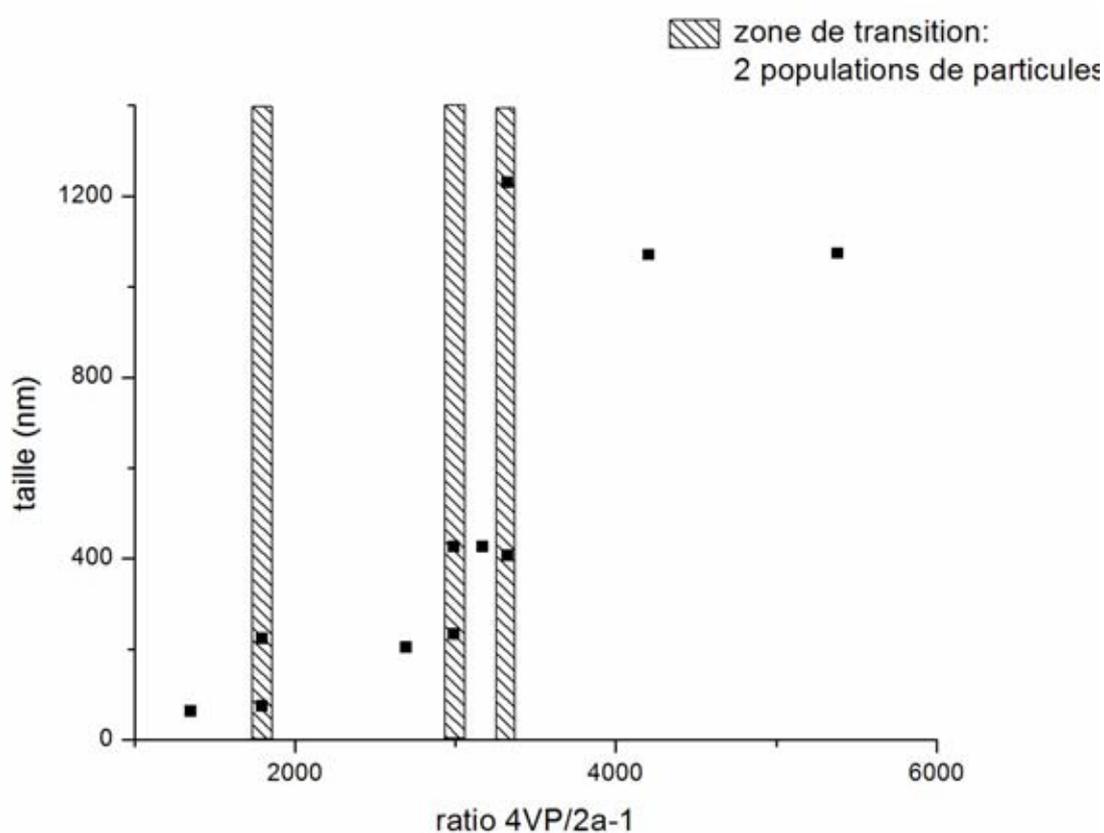
Echantillon #	[Ma(EHA) <sub>1</sub> ] (mmol/l)	[4VP] (mol/l)	Ratio $\frac{[Monomère]}{[macroamorceur]}$	Diamètre des particules (nm) <sup>a</sup>
D1	0,99	1,33	1350	64 ± 13
D2	0,74	1,33	1800	74-223 <sup>b</sup>
D3	0,49	1,33	2800	204 ± 46
D4	0,44	1,33	3000	234-426 <sup>b</sup>
D5	0,42	1,33	3170	426 ± 54
D6	0,40	1,33	3320	407-1230 <sup>b</sup>
D7	0,31	1,33	4200	1071 <sup>c</sup>
D8	0,25	1,33	5380	1074 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> taille moyenne mesurée en DLS, déviation dans le cas d'une seule population calculé par  $\frac{D_{90}-D_{10}}{D_{50}}$

<sup>b</sup> deux populations de particules observées, <sup>c</sup> agrégats macroscopiques observés

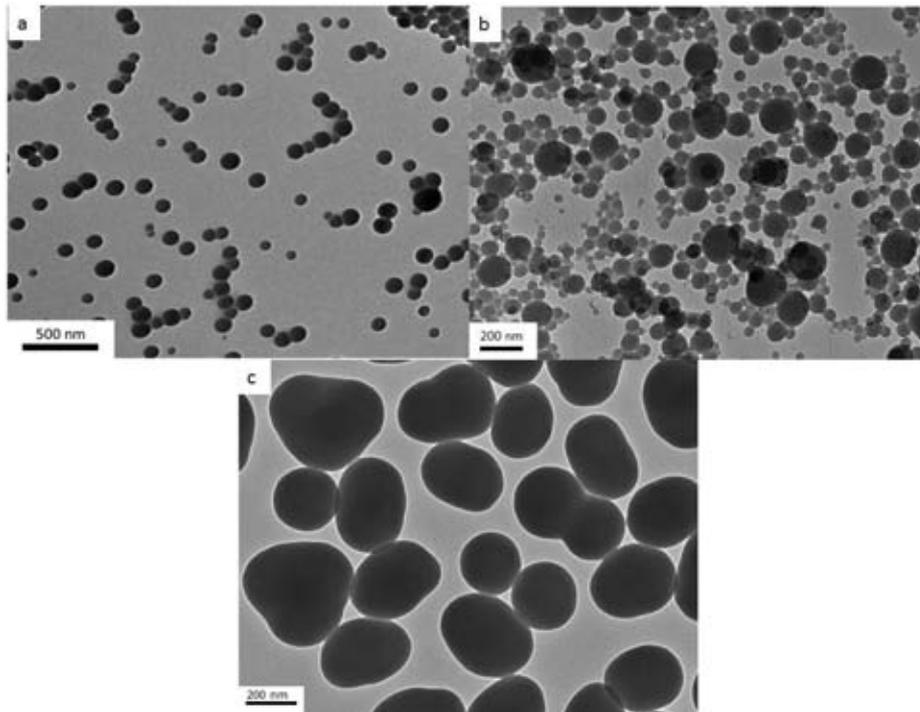
Toutes les expériences ont été réalisées à 120°C pendant 12h afin d'avoir des conversions en polymères maximales pour le système (voir figure en annexe A05). La combinaison 4VP/toluène/P4VP a été utilisée dans cette étude car elle donne les meilleurs résultats. Les particules obtenues ont été caractérisées par DLS dans le toluène à la fin de la polymérisation.

La taille des particules augmente graduellement par palier quand le rapport monomère/macroamorceur augmente (figure 8). De plus entre chaque palier, deux populations de particules non sphériques peuvent être observées, chacune appartenant respectivement au palier inférieur ainsi qu'au supérieur (*i.e.* ratio  $[4VP]/[Ma(EHA)_1] \approx 1800, 3000, 3300$ ). Cela peut s'expliquer par le manque de macroamorceurs pour stabiliser toute la surface créée lors de la polymérisation et par conséquent des phénomènes de déstabilisation apparaissent pour réduire la surface globale du latex.



**Fig.8** Variation de la taille de particules de 4VP en fonction du rapport monomère/macroamorceur

L'imagerie TEM des particules (figure 9) montre que les phénomènes d'agrégation sont toutefois contrôlés car les particules synthétisées dans chaque cas présentent toutes des similarités morphologiques. Ceci nous permet d'avancer l'interprétation suivante : quand les particules atteignent une certaine taille et qu'un manque d'agent stabilisant est présent, celles-ci s'agrègent de manière contrôlée en structures composées de 2 ou 3 particules.



**Fig.9** Images TEM de particules de P4VP, a) latex D1, b) latexD2, c) latex D3

Ces structures continuent ensuite de grossir et l'on obtient des morphologies ovoïdes comme le montre la figure 9. La DLS nous apprend que dans les zones de transition entre deux tailles de particules (figure 8, zone hachurées) le nombre de grosses particules par rapport aux petites peut varier (voir DLS en annexe, A11-A18). Cela dépend à quel niveau de la transition de taille le rapport monomère/macroamorceur se situe. Plus celui-ci est proche de la limite basse de la zone hachurée plus les petites particules seront nombreuses comparées aux grandes, et inversement. Enfin, quand le rapport  $[4VP]/[Ma(EHA)_1]$  devient trop important (*i.e* >4000), de l'agrégation non contrôlée commence à apparaître. A ce niveau, la quantité de macroamorceur est vraiment trop faible et l'apparition d'agrégats macroscopiques est observée.

En conclusion, il est possible de contrôler la taille des particules en jouant sur la quantité de macroamorceur mais seules quelques tailles peuvent être atteintes. De plus ce contrôle repose entièrement sur des phénomènes d'agrégation donnant naissance à une morphologie non contrôlée des objets synthétisés. C'est pourquoi une autre approche pour contrôler la taille des particules a été envisagée.

### 3.4. Utilisation d'un coamorceur

L'utilisation d'un co-amorceur a déjà été décrite pour préparer des particules de forme bien définie par polymérisation en émulsion en milieu aqueux<sup>44</sup>. Dans le cas présent le blocbuilder™ (**BB**) a été choisi pour jouer ce rôle. En effet, le macroamorceur ayant été synthétisé à partir de ce dernier, ils amorcent la polymérisation sur les même plages de températures malgré des constante de dissociation  $k_d$  différentes ( $k_{d \text{ blocbuilder}}(120^\circ\text{C})=0,28 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{d \text{ polyacrylate-SG1}}(120^\circ\text{C})=10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )<sup>40</sup>.

Dans cette partie les ratios [monomère]/[amorceurs] ont été gardés en dessous de 1400 afin d'éviter tous phénomènes d'agrégation étudiés dans la partie précédente (qu'ils soient contrôlés ou non). Le protocole de synthèse des latex reste le même que précédemment et l'ajout du coamorceur est réalisé en même temps que celui du macroamorceur, en début de réaction. Cette stratégie de synthèse tient compte de la différence de solubilité des différents polymères produits au début de la polymérisation et de la production d'homopolymère au sein des particules formées. En effet deux espèces sont présentes lorsque que la polymérisation a démarré :

- Des chaînes de copolymère composées de la chaîne organosoluble du macroamorceur et de quelques motifs P4VP, qui vont précipiter quand ces derniers auront atteint un nombre suffisant,  $N_{\text{macro}}$ .
- Des chaînes de P4VP en croissance qui vont précipiter quand elles auront atteint une longueur de chaînes critique reliée à un nombre de motifs  $N_{\text{co}}$ .

Due à la présence ou l'absence de la partie organosoluble dans les deux types de polymères formés,  $N_{\text{macro}}$  est supérieur à  $N_{\text{co}}$ . On peut donc imaginer une première phase de nucléation de particules, formées par la précipitation des homopolymères obtenus à partir du coamorceur et stabilisées par les copolymères synthétisés par le macro-amorceur in situ.

Ensuite la polymérisation continue et il y peut y avoir une deuxième phase de nucléation avec les macroamorceurs qui ne stabilisent pas la première génération de particules. Finalement à la fin de la polymérisation, de grosses particules composées d'un mélange d'homopolymère et de copolymère sont obtenues et sont accompagnées de petites particules formées uniquement à partir du macroamorceur.

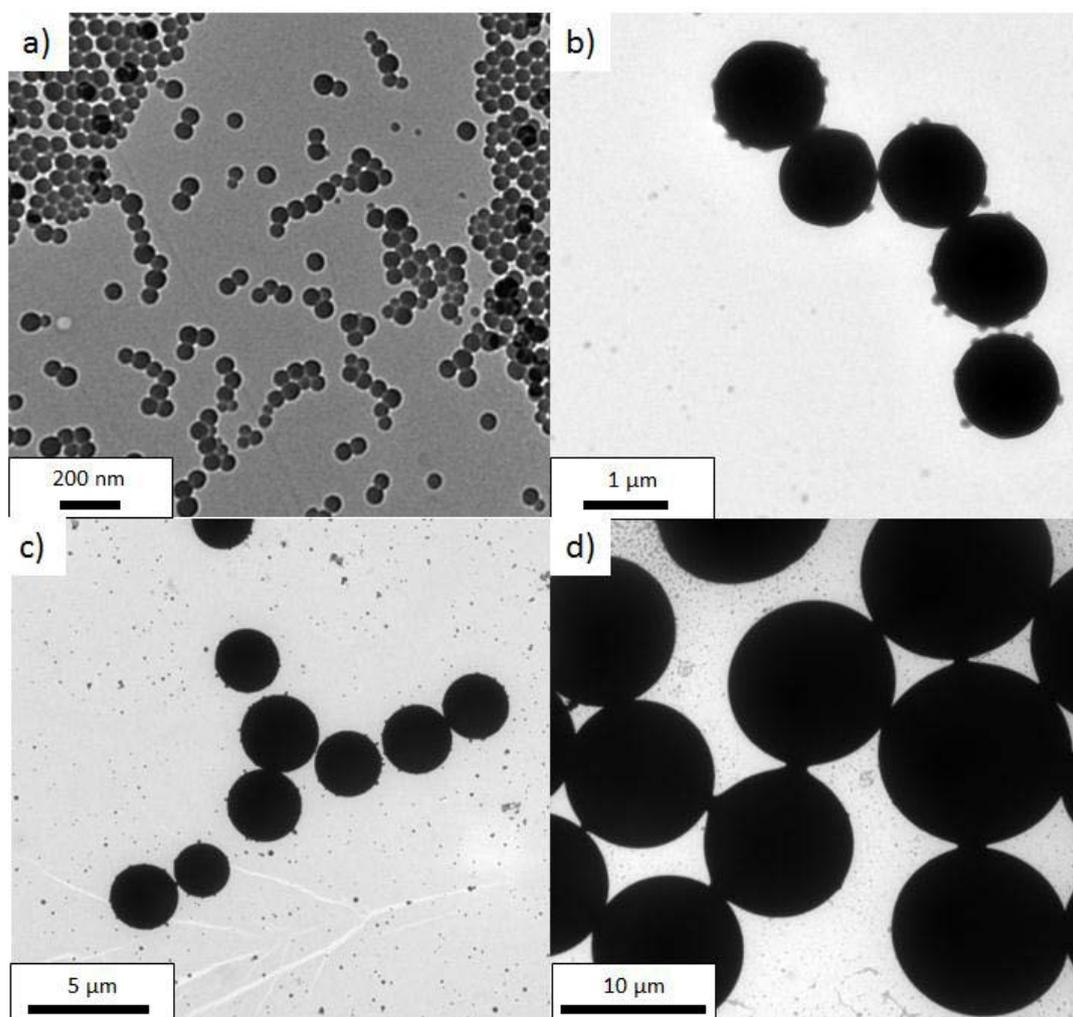
**Tableau 5** Etude de l'effet du coamorceur BB sur la taille des particules de P4VP, à 120°C dans le toluène pendant 12h.

Echantillon #	$[Ma(EHA)_1]$ (mmol/l)	[BB] (mmol/l)	[4VP] (mol/l)	$\frac{[Ma(EHA)_1]}{[BB]}$	$\frac{[4VP]}{[Ma(EHA)_1] + [BB]}$	$D_{particules}$ ( $\mu m$ ) <sup>a</sup>
D9	0,99	2,9	1,34	0,34	344	21,0 ±0,64
D10	0,99	0,99	1,34	1	680	11,6 ±0,4
D11	0,99	0,64	1,34	1,55	828	5,5 ±0,63
D12	0,99	0,39	1,34	2,53	977	4,7 ±0,35
D13	0,99	0,23	1,34	4,38	1110	3,0 ±0,13
D14	0,99	0,13	1,34	7,73	1210	1,0 ±0,07
D15	0,99	0,7	1,34	26,3	1310	0,6 ±0,045
D16	0,99	0,037	1,34	-	1345	0,064 ±0,02

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par TEM sur un nombre de particules > 100

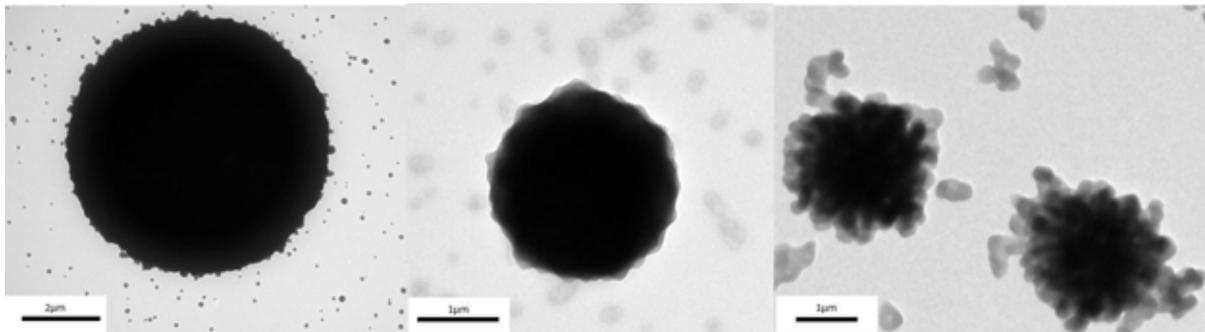
Comme le montre le tableau 5, le rapport  $\frac{[macroamorceur]}{[coamorceur]}$  a une grande influence sur la taille et la formation des particules. En faisant varier ce dernier la gamme de tailles de particules pouvant être atteinte va de 64 nm à plus de 20 $\mu m$  de diamètre et contrairement au cas précédent la variation de taille est continue (*i.e* n'importe quelle taille à l'intérieur de la gamme peut être réalisée). Comme nous l'avons envisagé, une population résiduelle d'objets de 64 nm est présente dans chaque cas peu importe la quantité de coamorceur introduite. Selon nos hypothèses énoncées plus haut, ces particules pourraient provenir de P4VP obtenu à partir du macroamorceur uniquement. Le mécanisme de formation de celles-ci pourraient être étudié plus précisément par analyse SEC d'échantillons prélevés tout au long de la polymérisation.

L'analyse par TEM (figure 10) montre la morphologie de particules de P4VP à différents ratios  $\frac{[macroamorceur]}{[coamorceur]}$ . Quelles que soient les particules considérées, leur forme reste sphérique. Cela permet de déduire que dans ce cas, l'accroissement du diamètre des particules est dû à un phénomène différent de l'agrégation contrôlée. La possibilité de réaliser des particules de toute taille à l'intérieur de l'intervalle [64 nm ; 20µm] et de forme constante induisent que l'accroissement du diamètre des particules se fait ici par consommation de monomère et production d'homopolymère au sein des sphères de P4VP. L'observation du profil de tailles en fonction du ratio  $\frac{macroamorceur}{coamorceur}$  (annexe A.19) tend aussi à confirmer cette conclusion par l'absence de la croissance palier par palier du diamètre des particules caractéristiques du phénomène d'agrégation contrôlée.



**Fig.10** Taille et forme des particules selon le ratio  $r = \frac{[macroamorceur]}{[coamorceur]}$ , a)  $r = \infty$  (D16), b)  $r = 7,73$  (D14), c)  $r = 4,38$  (D13), d)  $r = 1$  (D10)

D'autres types de dispersions ont été préparés en suivant la même procédure telles celles des particules de poly(4VP-co-DMAEMA), PMMA, poly(MMA-co-AA), poly(MMA-co-styrène) (fig. 11). La croissance contrôlée de particules a été observée dans chaque cas et des latex stables ont été obtenus. Ces expériences mettent en évidence l'influence de la nature du polymère en croissance vis-à-vis du milieu dispersant. Ainsi la morphologie des particules de P(MMA-co-styrène) est moins bien définie à cause d'une meilleure affinité des unités de styrène pour le milieu dispersant octane.



**Fig.11** Images TEM de particules de a) poly(4VP-co-DMAEMA), b) poly(MMA-co-acrylique acide), c) poly(MMA-co-Styrene)

### 3.5. Réticulation des particules

Pour de nombreuses applications voire utilisations (*i.e* quaternisation des particules de P4VP ou incorporation d'un colorant), il est nécessaire de procéder à une réticulation des particules polymères du latex. Néanmoins, s'il est plutôt aisé d'incorporer un agent réticulant dans une polymérisation en émulsion de par la présence des deux phases bien distinctes, il peut être moins évident de le faire lors d'une polymérisation en dispersion surtout en milieu organique ; ceci à cause de la sensibilité des premières étapes de précipitation des nuclei.

Deux agents réticulants ont été sélectionnés : le divinylbenzène (DVB) et l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA). Ces deux monomères ont été incorporés en même temps que la 4VP dans le milieu réactionnel à différentes concentrations (voir tableau 6). Nous avons montré que le temps d'addition du monomère difonctionnel était crucial dans notre cas pour la formation de latex homogène (phénomène déjà observé en dispersion aqueuse<sup>27</sup>).

Ainsi lorsque le monomère difonctionnel est additionné au début de la réaction, l'obtention au final de polymère sous forme d'un seul bloc insoluble indique que la réticulation a eu lieu dans l'intégralité du milieu réactionnel et non confinée à l'intérieur de chaque particule.

**Tableau 6** Polymérisation de la 4VP (46 mmol) en présence d'un agent réticulant, à 120°C pendant 12h dans 35 ml de toluène ou d'octane : effet de la nature du réticulant et de son temps d'addition.

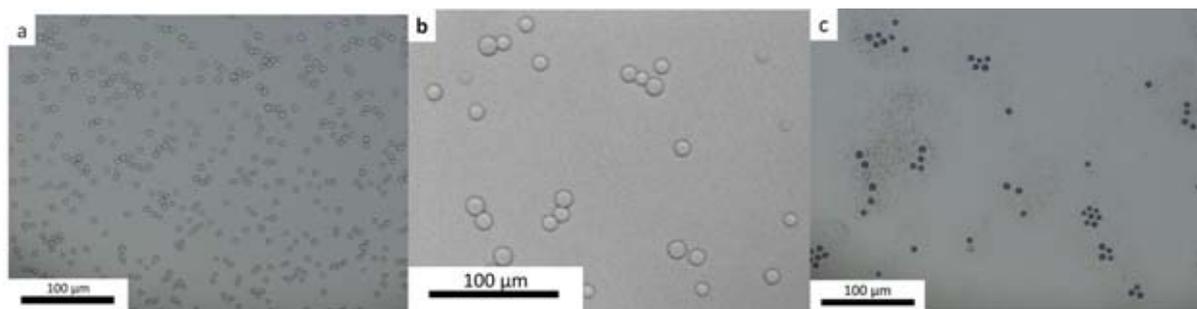
Echantillon #	Macroamorceur [Ma(EHA) <sub>1</sub> ] (mmol)	Coamorceur [BB] (mmol)	[Agent réticulant] (mmol)	Addition du réticulant	Etat du milieu réactionnel
D17	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0	1,4 <sup>a</sup>	t=0	Pris en masse
D18	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0	0,35 <sup>a</sup>	t=0	Pris en masse
D19	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0	1,4 <sup>b</sup>	t=0	Pris en masse
D20	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0	0,35 <sup>b</sup>	t=0	Pris en masse
D21	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0	0,7 <sup>a</sup>	t=7 min	Latex
D22	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0	0,7 <sup>b</sup>	t=7 min	Latex
D23	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,7 <sup>a</sup>	t=7 min	Latex
D24	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,7 <sup>b</sup>	t=7 min	Latex

<sup>a</sup> DVB choisi comme agent réticulant.

<sup>b</sup> EGDMA choisi comme agent réticulant.

En tenant compte de ces résultats, nous avons procédé similairement au protocole utilisé pour la synthèse de particules à base d'acide acrylique, *i.e* en attendant que les particules soient déjà formées, afin qu'il n'y ait plus de chaînes en croissance solubilisées dans le solvant. Ainsi la réticulation a lieu seulement là où le monomère est consommé, soit dans les sphères de polymère.

On peut remarquer que la réticulation des particules peut se faire en présence ou non de coamorceur et que cela ne change pas le déroulement de la réaction.



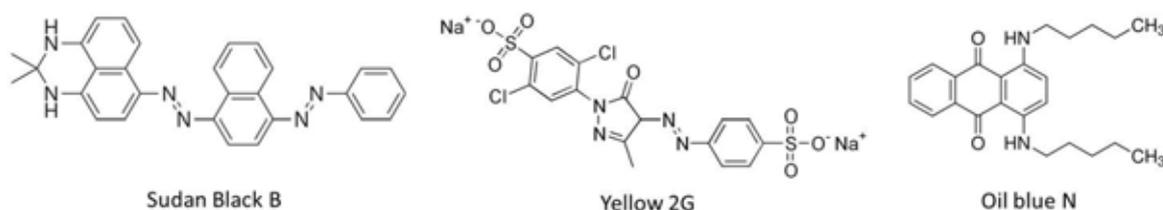
**Fig.12** Microscopie optique de particules (D24) de poly(4VP-co-EGDMA), a) dans le toluène, b) dans le méthanol, c) après séchage.

L'état de réticulation des particules de P4VP a été analysé par microscopie optique dans différents solvants et après séchage (voir figure 12). Ainsi les particules de P4VP augmentent de volume en présence de méthanol (fig.12b) alors que leur diamètre est fortement diminué après séchage (fig. 12c). De plus, la morphologie de celles-ci pendant les passages de mauvais solvant à bon solvant n'a pas changé.

En règle générale, nous avons pu remarquer que les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'EGDMA plutôt qu'avec le DVB à l'instar de ce que nous avons observé entre le styrène et le MMA dans le paragraphe 1 ( la précipitation du DVB est moins nette que celle de l'EGDMA à cause de la plus grande polarité de celui-ci comparée au solvant dans lequel la polymérisation est effectuée).

### 3.6. Coloration des particules

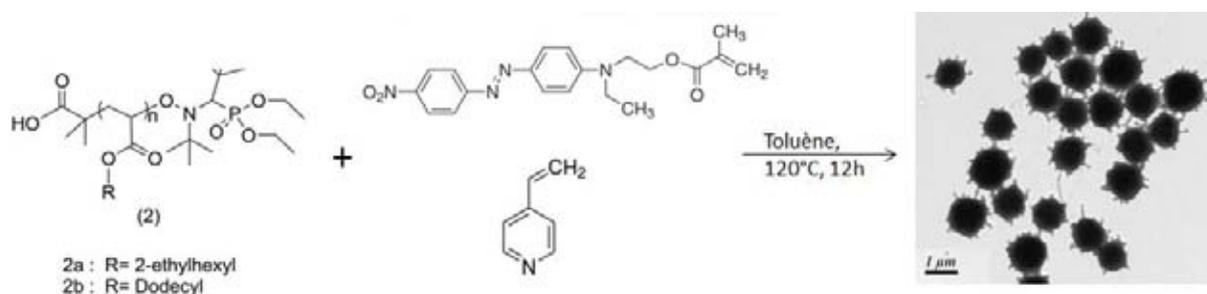
Dans le but de synthétiser des particules colorées pour encres électrophorétiques, l'incorporation de colorants dans les particules est une possibilité. La réticulation décrite dans la partie précédente autorise le gonflement des particules grâce à un bon solvant (cf ci-dessus) et l'emprisonnement de molécules de colorant à l'intérieur.



**Fig.13** Exemple de colorants utilisés pour teinter les particules électrophorétiques.

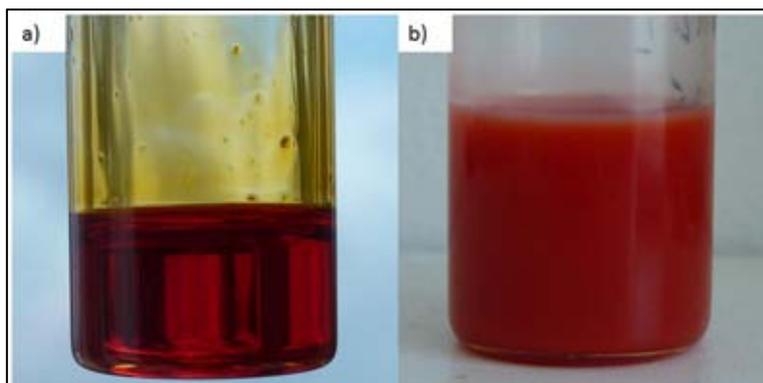
La fig. 13 représente quelques uns des colorants couramment utilisés dans la préparation de particules électrophorétiques<sup>45-47</sup>. Néanmoins, le relargage de colorant au cours du temps est possible en l'absence d'interaction entre la particule de polymère et le colorant. C'est pourquoi nous avons choisi d'incorporer des colorants polymérisables au cours de la formation des particules au lieu de molécules colorées inertes.

Le « disperse red 1 méthacrylate » est un colorant vinylique de la famille des « azo » utilisés dans l'industrie textile. Sa double liaison pendante doit permettre son insertion le long de la chaîne de P4VP pendant la formation des particules. Le pouvoir colorant de cette espèce est important d'où la faible quantité ajoutée au milieu réactionnel ( $7,8 \cdot 10^{-5}$  mol, soit 0,15% molaire par rapport à la 4VP)



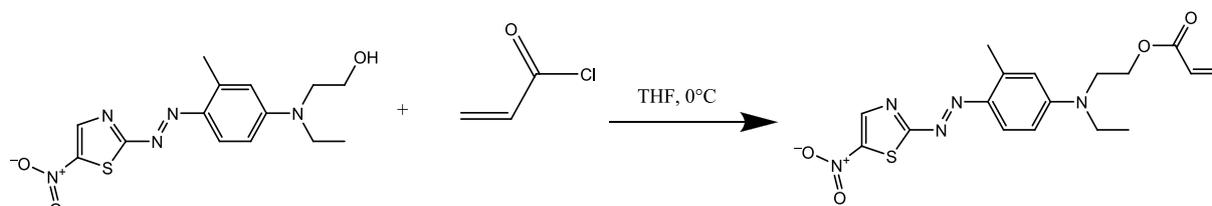
**Fig.14** Schéma de la synthèse de particules de poly(4VP-co-red disperse 1 méthacrylate) et image TEM de ces particules.

Après purification par centrifugation nous obtenons une suspension d'un rouge vif. L'incorporation du monomère colorée au sein de la chaîne de polymère est vérifiée par RMN (annexe A21). Les pics à  $\delta = 8$  ppm caractéristiques des protons des cycles benzyliques du red disperse 1<sup>48</sup> sont présents attestant bien de l'intégration du colorant dans les chaînes polymère de la particule. Vu la faiblesse de la quantité de ce monomère mis au départ, les intégrations RMN sont peu précises au regards de l'intensité des pics considérés, mais nous donnent 0,42% molaire par rapport à la P4VP. Deux tailles de particules ont été synthétisées (80 nm et 1 $\mu$ m) en utilisant le mélange macroamorceur-coamorceur explicité précédemment. La différence entre les deux suspensions vient majoritairement de l'opacité. En effet les particules de 80nm diffusent peu la lumière à cause de leur petite taille et leur dispersion paraît beaucoup plus transparente que dans le cas des particules de 1 $\mu$ m où l'on a une suspension vraiment opaque (voir figure 15). Ces dernières au vu de leur



**Fig.15** Photographie de suspensions de particules chargeables de poly(4VP-co-disperse red 1 méthacrylate) à une concentration de 50mg/ml a) diamètre 80nm, b) diamètre 1µm

interaction avec la lumière sont donc plus à même de servir dans des dispositifs électrophorétiques. Bien qu'il soit possible d'étendre cette méthodologie de synthèse à d'autres monomères colorants tels que le « disperse yellow 7 acrylate » et « le disperse orange acrylamide », nous avons cherché à développer un nouveau monomère selon le schéma réactionnel suivant (figure 16).



**Fig.16** Réaction d'acylation du colorant disperse blue 106

Malheureusement, le colorant est difficilement soluble dans les solvants classiques de cette réaction (THF, chloroforme, toluène) et l'analyse RMN du produit ne permet pas de confirmer le greffage de la fonction acrylate sur le colorant (spectre A22 en annexe). Cette synthèse ne servant qu'à donner un exemple supplémentaire sur le type de colorant intégrable aux particules, la recherche des conditions optimales pour cette réaction n'a pas été poursuivie.

## 4. Conclusion

Dans cette partie nous avons développé un outil pour synthétiser en une seule étape des latex de polymère fonctionnels directement dans des milieux organiques peu polaires. Cette synthèse utilise un stabilisant réactif, un macroamorceur, qui est synthétisé préalablement

par polymérisation radicalaire contrôlée d'acrylate à longue chaîne alkyle. La production par cette méthode de particules très stables possédant des groupements 4-vinylpyridine ou acryliques, chargeables positivement et négativement a été achevée. De plus, l'addition d'un coamorceur (le blocbuilder™), petite molécule du même type que l'unité amorçante terminale du macroamorceur, a permis de mieux contrôler la taille des particules et leur morphologie sur une large gamme (64 nm à 20 µm). L'influence de l'ajout du coamorceur a été étudiée pour des compositions de particules variées autant avec les monomères basiques comme la 4-vinylpyridine qu'acide comme l'acide acrylique. De plus la possibilité de réticuler les particules ou encore de les colorer en utilisant des colorants polymérisables a été démontrée.

Le cahier des charges défini précédemment impose le minimum d'ajouts d'additifs et d'étapes pour avoir la formation du latex fonctionnel ainsi qu'une stabilité en milieu peu polaire. Le procédé développé ici n'utilise pas de tensioactif, se produit en une seule étape et directement dans des milieux organiques peu polaires. De plus sa versatilité vis-à-vis de nombreux monomères permet d'obtenir les latex fonctionnels chargeables désirés. C'est pourquoi cet outil nous paraît adapté pour la synthèse de particules électrophorétiques.

## REFERENCES

1. K. Landfester, *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, **22**, 896-936.
2. M. F. Cunningham, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2002, **27**, 1039-1067.
3. G. Riess and C. Labbe, *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, **25**, 401-435.
4. P. C. Daniel J.C, ed., *Les latex synthétiques*, TEC & DOC, 2006.
5. K. E. J. Barrett, ed., *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley-Interscience, Londres, 1975.
6. S. Shen, E. D. Sudol and M. S. El-Aasser, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994, **32**, 1087-1100.
7. S. Klein, V. Manoharan, D. Pine and F. Lange, *Colloid & Polymer Science*, 2003, **282**, 7-13.
8. K. Nakamura, K. Fujimoto and H. Kawaguchi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **153**, 195-201.
9. M. A. Ansarifar and P. F. Luckham, *Polymer communications Guildford*, 1988, **29**, 177-180.
10. K. Takahashi, S. Miyamori, H. Uyama and S. Kobayashi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, **34**, 175-182.
11. D. Horák, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 3785-3792.
12. J. V. Dawkins, G. G. Maghami, S. A. Shakir and J. S. Higgins, 1985, pp. 234-235.
13. G. Zheng and C. Pan, *Macromolecules*, 2005, **39**, 95-102.
14. B. J. Susoliak O, *Chem. pap.*, 1985, **39**, 379-390.
15. J. V. Dawkins and G. Taylor, *Polymer*, 1979, **20**, 599-604.
16. P. Albert, M. Hölderle, R. Mülhaupt and R. Janda, *Acta Polymerica*, 1996, **47**, 74-78.
17. J. Stejskal, P. Kratochvíl and C. Konák, *Polymer*, 1991, **32**, 2435-2442.
18. H. V. Harris and S. J. Holder, *Polymer*, 2006, **47**, 5701-5706.
19. J. V. Dawkins, S. A. Shakir and T. G. Croucher, *European Polymer Journal*, 1987, **23**, 173-175.
20. P. D. Topham, N. Sandon, E. S. Read, J. Madsen, A. J. Ryan and S. P. Armes, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9542-9547.
21. M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labrugère, E. Cloutet and H. Cramail, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8964-8970.
22. M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet and H. Cramail, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**, 3841-3855.
23. M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet and H. Cramail, *Langmuir*, 2009, **25**, 13569-13580.
24. K. L. Thompson, S. P. Armes, D. W. York and J. A. Burdis, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2169-2177.
25. E. Bourgeat-Lami and A. Guyot, *Colloid & Polymer Science*, 1997, **275**, 716-729.
26. G. Delaittre, J. Nicolas, C. Lefay, M. Save and B. Charleux, *Chemical Communications*, 2005, 614-616.
27. G. Delaittre, M. Save and B. Charleux, *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, **28**, 1528-1533.

28. G. Delaittre, M. Save, M. Gaborieau, P. Castignolles, J. Rieger and B. Charleux, *Polymer Chemistry*, 2012, **3**, 1526-1538.
29. J. Qiu, B. Charleux and K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, 2001, **26**, 2083-2134.
30. C. Lefay, B. Charleux, M. Save, C. Chassenieux, O. Guerret and S. Magnet, *Polymer*, 2006, **47**, 1935-1945.
31. C. Burguière, S. Pascual, B. Coutin, A. Polton, M. Tardi, B. Charleux, K. Matyjaszewski and J. P. Vairon, *Macromolecular Symposia*, 2000, **150**, 39-44.
32. M. Save, M. Manguian, C. Chassenieux and B. Charleux, *Macromolecules*, 2004, **38**, 280-289.
33. C. Burguière, S. Pascual, C. Bui, J. P. Vairon, B. Charleux, K. A. Davis, K. Matyjaszewski and I. Bétremieux, *Macromolecules*, 2001, **34**, 4439-4450.
34. L. Houillot, C. Bui, M. Save, B. Charleux, C. Farcet, C. Moire, J. A. Raust and I. Rodriguez, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6500-6509.
35. J. A. Raust, L. Houillot, M. Save, B. Charleux, C. Moire, C. Farcet and H. Pasch, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8755-8765.
36. G. Delaittre, J. Nicolas, C. Lefay, M. Save and B. Charleux, *Soft Matter*, 2006, **2**, 223-231.
37. G. Delaittre, J. Nicolas, C. Lefay, M. Save and B. Charleux, *Chemical Communications*, 2005, **0**, 614-616.
38. S. Brusseau, J. Belleney, S. Magnet, L. Couvreur and B. Charleux, *Polymer Chemistry*, 2010, **1**, 720-729.
39. M. Souaille and H. Fischer, *Macromolecules*, 2000, **33**, 7378-7394.
40. J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gignes and B. Charleux, *Progress in Polymer Science*.
41. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe and D. R. Bloch, John Wiley & Sons.
42. P. van de Wetering, N. J. Zuidam, M. J. van Steenberg, O. A. G. J. van der Houwen, W. J. M. Underberg and W. E. Hennink, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8063-8068.
43. D. D. Perrin, *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*, Butterworths, London, 1965.
44. W. Li, K. Min, K. Matyjaszewski, F. o. Stoffelbach and B. Charleux, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6387-6392.
45. D.-G. Yu, J. H. An, J.-Y. Bae, S. D. Ahn, S.-Y. Kang and K.-S. Suh, *Macromolecules*, 2005, **38**, 7485-7491.
46. S. W. Oh, C. W. Kim, H. J. Cha, U. Pal and Y. S. Kang, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 4987-4991.
47. M. Badila, A. Hébraud, C. Brochon and G. Hadziioannou, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**, 3602-3610.
48. X. Yan, Y. Chen, Z. Liang, Z. Cai, P. Yang and T. Lou, *Chinese Journal of Polymer Science*, 1996, **14**, 346-354.



## Partie expérimentale

### Produits chimiques :

Le styrène ( $\geq 99\%$ ), l'acrylate de lauryle (technical grade 90%) , l'acrylate de 2-éthylhexyle (98%), l'acrylate de tertio-butyle (98%) , le méthacrylate de méthyle (99%), la 4-vinylpyridine (95%) et le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (98%) sont achetés chez Sigma-Aldrich et purifiés par distillation sous pression réduite sur  $\text{CaH}_2$ . Le blocbuilder™ est gracieusement offert par Arkema et est utilisé sans purification supplémentaire. Le toluène, le THF (qualité chromasolv) sont purifiés à travers un appareil de purification de solvant SPS-800 équipé de colonne MB-KOL-M. L'octane, le méthanol, sont utilisés en l'état.

### Matériel :

- Les analyses RMN ont été réalisées sur un Bruker AC-400 NMR à température ambiante. Les échantillons sont solubilisés au préalable dans des solvants deutérés de la marque Eurisotope.

Les analyses de chromatographie par exclusion stérique (SEC) sont réalisées à température ambiante dans le THF (avec le trichlorobenzène comme marqueur) ou le DMF (avec le toluène comme marqueur). Le système est composé d'une pompe WATERS 880-PU et de trois colonnes microstyragel de pores 106 Å montée en série. L'élution des échantillons (à 1  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) préalablement filtrés est contrôlée simultanément par un détecteur UV ( $\lambda = 254$  nm et 450 nm) ainsi qu'un détecteur par indice de réfraction (RI). Les temps d'élution sont convertis en masses molaires en utilisant une courbe d'étalonnage basée sur des étalons PS standards de faible dispersité ( $\mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n}$ ).

Les analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont réalisées avec un appareil de type vasco-2 de la marque Cordouan équipé d'un laser de longueur d'onde 658nm. Les concentrations des solutions introduites sont égales à 1mg/ml et la mesure est effectuée à 25°C. L'algorithme utilisé pour le traitement des données est celui de Padé-Laplace pour les échantillons possédant des distributions multimodales de taille des particules et Contin pour ceux monodisperses.

L'analyse par microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée avec un microscope HITACHI-7650 sur des grilles de type « S162 Formvar/carbon 200 Mesh Cu » de la marque Agar Scientific.

La microscopie optique est réalisée avec un microscope NIKON Optiphot-88 équipé d'objectifs NIKON compatibles X20, X10 et X2,5 et d'une caméra NIKON digital-sight. Les images sont traitées par le logiciel NIS-element.

La centrifugation des particules est réalisée dans une centrifugeuse Megafuge 16 de marque Thermoscientific dans des tubes de polypropylène de 50ml ou 20ml.

### **Protocole de synthèse du macroamorceur à base de 2EHA ou LA**

Dans un ballon monocol de 100ml muni d'une sortie d'azote, **Xg** de Blocbuilder™ et **Yg** de monomère sont ajoutés à **Z** ml de toluène (ratio monomère solvant 50/50 en volume). Le mélange est mis sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Il est ensuite dégazé par des cycles de gel-dégel sous vide puis chauffé à 120°C sous agitation pendant **Z** heures. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi rapidement dans un bain de glace. Le macroamorceur est récupéré et purifié du monomère résiduel par précipitation dans du méthanol froid puis redissolution dans le THF et précipitation une deuxième fois dans le méthanol. On obtient un liquide transparent ou blanc (présence de microbulles diffractant la lumière) visqueux qui est mis à sécher une nuit sous vide à 50°C à l'étuve. On récupère finalement un fluide transparent qui est analysé en RMN du proton et SEC.

### **Protocole de synthèse d'un latex de P4VP en dispersion organique**

Dans un ballon monocol de 100ml muni d'une sortie d'azote, **Xg** de macroamorceur, **Yg** de co-amorceur et **Zg** de 4VP sont ajoutés à 30 ml de solvant (octane ou toluène selon le macroamorceur choisi). L'ensemble est dégazé par des cycles vide/argon, puis chauffé à 120°C sous agitation magnétique à 750 rpm pendant 12h. Le milieu réactionnel est ensuite laissé refroidir à température ambiante. Une solution laiteuse (pouvant présenter de légers reflets orangés dans certains cas) est obtenue. Des cycles de centrifugation/redispersion dans le même solvant (3000rpm, 5000rpm, 10000 rpm pendant 15 min) sont effectués pour purifier le latex du monomère résiduel. Finalement une dispersion de particules de P4VP est obtenue.

### **Protocole de synthèse de particules poly(MMA-co-AA) et poly(MMA-co-tBuA)**

Dans un ballon monocol de 100ml muni d'une sortie d'azote, **Xg** de macroamorceur, **Yg** de co-amorceur et **Zg** de MMA sont ajoutés à 30 ml d'octane. L'ensemble est dégazé par des cycles vide/argon, puis chauffé à 120°C sous agitation magnétique à 750 rpm. **Wg** d'AA est ajouté après l'apparition du trouble laiteux caractéristique du début de la nucléation (après 10 à 20 min selon les systèmes). La polymérisation est poursuivie pendant 12h, puis le milieu réactionnel est ensuite laissé refroidir à température ambiante. Une solution laiteuse est obtenue. Des cycles de centrifugation/redispersion dans l'octane (3000rpm, 5000rpm, 10000 rpm pendant 15 min) sont effectués pour purifier le latex du monomère résiduel. Finalement une dispersion de particules de poly(MMA-co-AA) est obtenue. La synthèse de poly(MMA-co-tBuA) s'effectue de la même façon en remplaçant l'ajout d'AA par un ajout de tBuA.

### **Protocole de synthèse de particules de P4VP colorées et/ou réticulées**

Dans un ballon monocol de 100ml muni d'une sortie d'azote, **Xg** de macroamorceur, **Yg** de co-amorceur, **Zg** de 4VP et **Wg** de disperse red méthacrylate sont ajoutés à 30 ml de solvant (octane ou toluène selon le macroamorceur choisi). L'ensemble est dégazé par des cycles vide/argon, puis chauffé à 120°C sous agitation magnétique à 750 rpm. Dans un second temps **Wg** de réticulant est ajouté après l'apparition du trouble caractéristique du début de la nucléation (après 10 à 20 min selon les systèmes). La polymérisation est poursuivie pendant 12h. Le milieu réactionnel est ensuite laissé refroidir à température ambiante. Une solution colorée est obtenue. Des cycles de centrifugation/redispersion dans le même solvant (3000rpm, 5000rpm, 10000 rpm pendant 15 min) sont effectués pour purifier le latex du monomère résiduel. Finalement une dispersion de particules de P4VP colorées et/ou réticulée est obtenue.



---

---

## Chapitre 3 :

# Synthèse de particules électrophorétiques hybrides

---

---



## SOMMAIRE CHAPITRE 3

<b>1. MODELISATION DES CARACTERISTIQUES IDEALES D'UNE PARTICULE ELECTROPHORETIQUE HYBRIDE</b>	<b>78</b>
<b>2. SYNTHESE DE PARTICULES ELECTROPHORETIQUES HYBRIDES</b>	<b>81</b>
<b>2.1. Pigments</b>	<b>82</b>
<b>2.2. Modification de surface</b>	<b>84</b>
2.2.1. Utilisation d'un tensioactif	84
2.2.2. Greffage surfacique de TPM	86
2.2.3. Dépôt d'une couche de SiO <sub>2</sub>	89
<b>2.3. Encapsulation des pigments par polymérisation</b>	<b>90</b>
2.3.1. Polymérisation en dispersion organique	90
2.3.1.1. Synthèse de particules hybrides chargeables positivement	92
2.3.1.1.1. <i>Influence du solvant</i>	92
2.3.1.1.2. <i>Nature du pigment</i>	94
2.3.1.1.3. <i>Influence de la taille du pigment</i>	95
2.3.1.1.4. <i>Influence de l'affinité de surface entre pigment et polymère</i>	98
2.3.1.2. Synthèse de particules chargeables négativement	100
2.3.1.3. Conclusion	106
2.3.2. Synthèse de particules hybrides par polymérisation en dispersion en milieu polaire	106
<b>2.4. Comportement électrophorétique</b>	<b>109</b>
2.4.1. Comportement électrophorétique des particules positives	110
2.4.2. Comportement des particules négatives	113
<b>3. CONCLUSION</b>	<b>114</b>

Ce chapitre est consacré aux méthodes de synthèse par polymérisation hétérogène pour la préparation de particules électrophorétiques. Les outils développés dans le chapitre 2 vont ici être appliqués et plusieurs aspects de ces particules hybrides seront étudiés. Dans une première partie, un modèle simple de prévision de la sédimentation est mis en place pour déterminer les critères rendant l'utilisation d'une particule possible dans un système électrophorétique. La deuxième partie de ce chapitre se consacrera aux résultats de la synthèse des particules hybrides et sera découpée en plusieurs paragraphes traitant respectivement du choix des pigments, de leur modification, des méthodes d'encapsulation et de la caractérisation sous champ électrique. Enfin, une conclusion générale sur la synthèse des particules électrophorétiques hybrides sera dégagée.

## **1. Modélisation des caractéristiques idéales d'une particule électrophorétique hybride**

Comme il a été décrit dans le chapitre I, une encre électrophorétique doit posséder en plus de sa capacité à migrer sous un champ électrique, une certaine bistabilité qui est essentiellement due à la différence de densité entre le milieu électrophorétique et la particule. Celle-ci peut être assez facile à obtenir dans le cas de particules de polymère vu le faible écart entre les densités des milieux électrophorétiques (entre 0,75 et 1,6) et celles des polymères (environ 1). D'un autre côté l'utilisation de pigments, à plus forte raison de pigments inorganiques, introduit une difficulté du fait de leur haute densité (3,9-4,3 pour le dioxyde de titane, 4,9-5,3 pour l'hématite,...). La modélisation de la vitesse de sédimentation proposée ci-dessous va servir à donner une idée de sa variation en fonction de la viscosité du solvant, de sa densité et aussi de la quantité de polymère pouvant être enrobée autour d'une particule de pigment.

Considérons une particule de pigment sphérique de rayon  $r$ , de masse volumique  $\rho_1$  plongée dans un liquide au repos de masse volumique  $\rho_2$ . Dans le cas où  $\rho_1 \neq \rho_2$ , la particule va commencer à se déplacer et atteindre le régime stationnaire avec une vitesse maximale  $\overrightarrow{V_{max}}$ . Trois forces s'appliquent sur la sphère :

$$\text{La force de gravité : } \vec{P} = m \cdot \vec{g} \quad (1) \quad \text{avec } g=9,81 \text{ m.s}^{-2}$$

La poussée d'Archimède :  $\vec{F}_A = \rho_2 \cdot V_{particule} \cdot \vec{g} = \rho_2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \vec{g}$  (2)

La force de friction due à la viscosité du fluide (loi de Stokes) :  $\vec{F}_S = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \vec{v}$  (3)

En régime stationnaire la particule se déplace à une vitesse  $\vec{V}_{max}$

Le bilan des forces est donc :  $\vec{0} = \vec{P} + \vec{F}_A + \vec{F}_S$  et la vitesse de la sphère s'exprime donc :

$$V_{max} = \frac{r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{4,5 \cdot \eta} \quad (4)$$

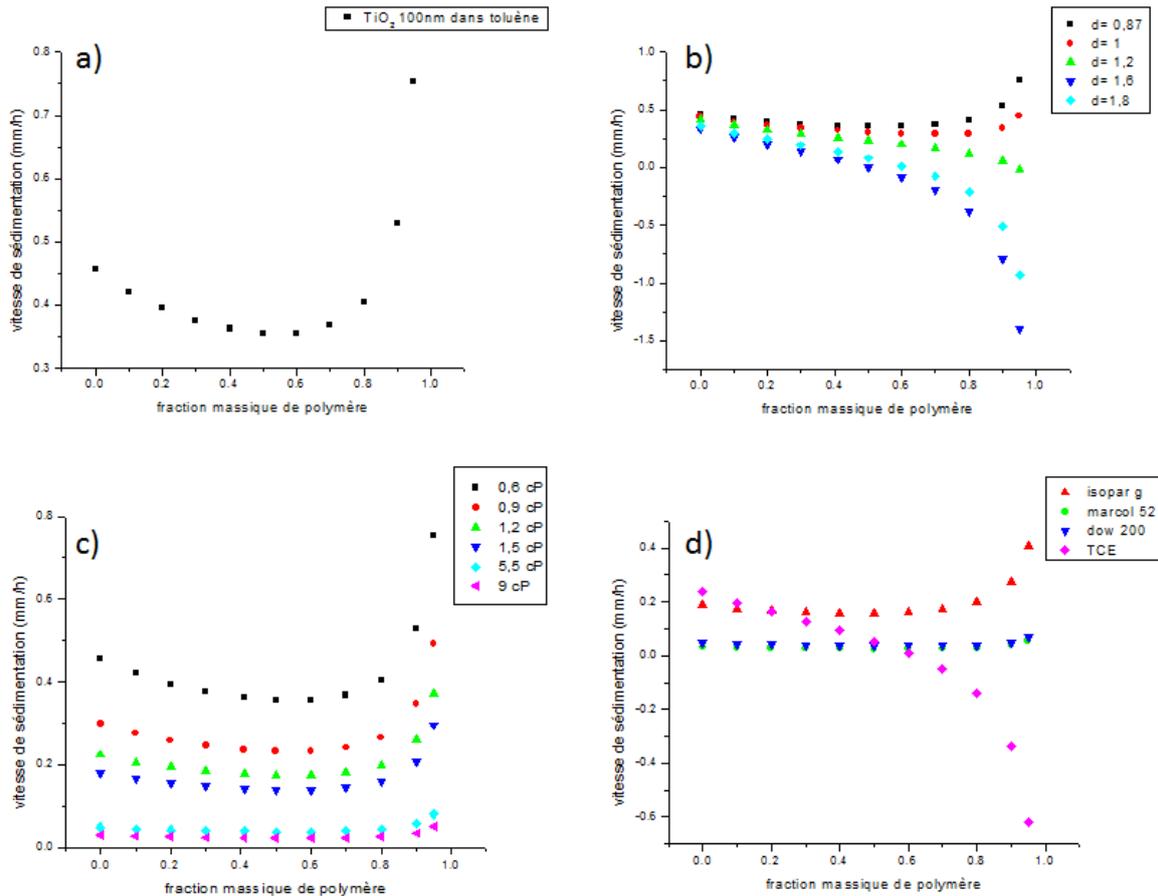
$\rho$  : en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$r$  : en m

$\eta$  : en Pa.s

Si on se place par exemple dans le toluène ( $\eta=0,059 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,  $\rho_2=0,8670 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), avec des particules de  $\text{TiO}_2$  de 100nm de rayon ( $\rho_1=4300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) le profil des vitesses de sédimentation selon le pourcentage massique de polymère enrobant la particule admet un minimum entre 50% et 60% (fig.1a) pour une vitesse de sédimentation de 0,36 mm/h. Pour déterminer quel paramètre influe le plus sur la résistance à la sédimentation des particules nous allons augmenter d'abord seulement la viscosité du liquide, puis seulement la densité de celui-ci. Ensuite les paramètres des différents milieux électrophorétiques vont être intégrés pour pouvoir comparer leurs influences sur la vitesse de sédimentation d'une même particule. Les différents résultats sont représentés graphiquement sur la figure 1.

On peut voir que la densité du milieu support change l'optimum de pourcentage massique de polymère à atteindre pour avoir un minimum de sédimentation. Quand la densité du solvant augmente dans un premier temps ( $< 1,2$ ), le pourcentage massique de polymère optimal se décale et tend vers 100%. Néanmoins on voit qu'à partir d'une certaine valeur de densité ( $\geq 1,2$ ), le minimum de sédimentation est obtenu pour des quantités plus basses de polymère. Nous observons aussi qu'un changement du phénomène de sédimentation en un phénomène de crémage est possible. Si on veut théoriquement atteindre des particules parfaitement stables (i.e.  $V_{max}=0$ ), un milieu support de densité supérieur à 1 voire plus (selon les autres paramètres de la dispersion) est nécessaire.



**Fig.1** Modélisation de la variation de la vitesse de sédimentation en fonction du taux de polymère a) dans le toluène, b) selon la densité du solvant, c) selon la viscosité, d) selon les milieux supports utilisés généralement dans les encres électrophorétiques.

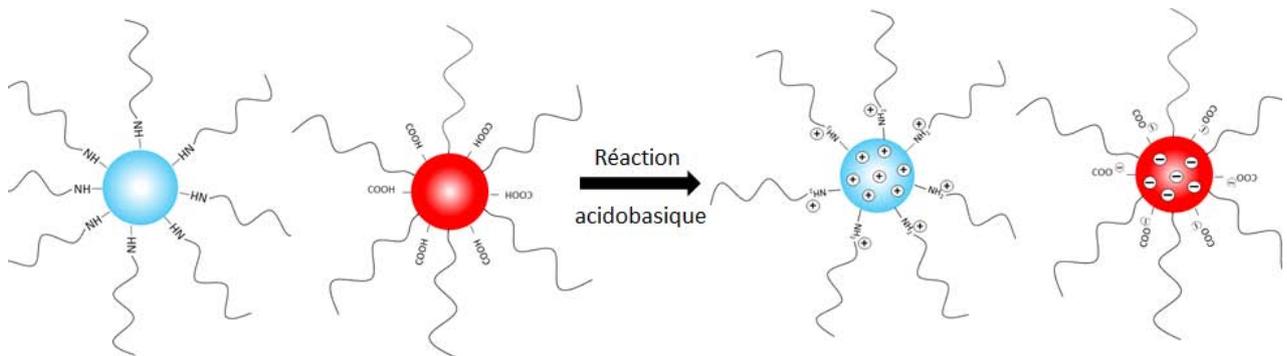
L'augmentation de la viscosité du milieu permet seulement de ralentir la sédimentation des particules mais ne décale pas l'optimum et n'autorise pas l'obtention de particules stables (fig.1c). Néanmoins L'équation (4) montre que la viscosité influe de manière inversement proportionnelle sur la vitesse de sédimentation. Cela signifie qu'augmenter de manière contrôlée la viscosité peut toutefois suffire à obtenir un phénomène de bistabilité ( $V_{\max} = 0,175$  mm/h dans un fluide de viscosité égale à 1,2cP).

Si on compare maintenant les différents milieux électrophorétiques utilisés (fig.1d), on remarque que les vitesses de sédimentation sont les plus basses dans le Marcol 52™ et le Dow 200™, milieux à viscosité élevée. Toutefois le tétrachloroéthylène permet, tout en gardant une viscosité faible, d'atteindre pour 61% de polymère, des vitesses de sédimentations quasiment nulles. L'Isopar G™ admet les plus fortes sédimentations du fait

de sa densité et de sa viscosité peu élevées. Si le phénomène de sédimentation est seulement considéré, les meilleurs milieux électrophorétiques sont à choisir parmi le Marcol 52™, le Dow 200™ ainsi que le tétrachloroéthylène. Néanmoins, la vitesse des particules électrophorétiques en mouvement étant inversement proportionnelle à la viscosité du milieu, les systèmes risquent d'avoir des temps de réponse extrêmement longs si on se place dans des solvants comme le Marcol 52™ ou le Dow 200™. Le tétrachloroéthylène paraît donc le meilleur choix à l'heure actuelle bien que sa toxicité limite son utilisation pour des applications grand public. L'Isopar G™ pourrait être considéré comme un fluide approprié, à la condition de lui ajouter des additifs rhéofluidifiants ou thixotropes, comme c'est le cas dans les formulations commerciales.

## 2. Synthèse de particules électrophorétiques hybrides

Les outils et les connaissances de la technique de polymérisation en dispersion organique développés dans le chapitre 2 vont ici servir à l'encapsulation de pigments colorés par des polymères fonctionnels chargeables, ceci dans le but d'obtenir des particules électrophorétiques pouvant posséder la charge positive ou négative en se chargeant par transfert de proton à une autre particule. Ce principe d'apparition de particules chargées est illustré en figure 2 :



**Fig.2** Principe de formation de particules chargées positivement et négativement *in situ* par réaction acido-basique.

## 2.1. Pigments

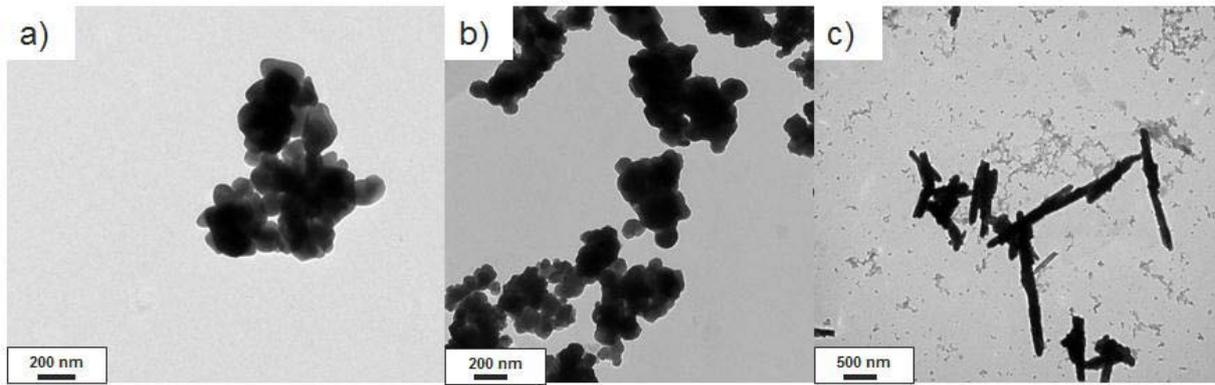
La synthèse de particules électrophorétiques hybrides de plusieurs couleurs nécessite l'utilisation de plusieurs types de pigments aux qualités optiques et structurales particulières. L'objectif de ce chapitre est de développer des pigments enrobés de polymères fonctionnels à partir de semences pigmentaires disponibles commercialement (voir tableau 1).

**Tableau 1** Liste de pigments potentiels utilisés pour réaliser les encres électrophorétiques

Référence commerciale	couleur	formule chimique	fonctions de surface
RL-11A Cristal Global	blanc	TiO <sub>2</sub>	-OH
Kremer pigmente rouge 110M	rouge	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-OH
Kremer pigmente 45710	bleu	Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	-OH
Kremer pigmente 10060	bleu	CaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-OH
Kremer pigmente 45750	bleu turquoise	Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	-OH
Kremer pigmente 44100	vert	Co <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	-OH
Kremer pigmente 43500	jaune	[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]K <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	-OH
Kremer pigmente jaune 920M	jaune	FeO(OH)	-OH
Kremer pigmente 56350	rouge fluo	*	*
Kremer pigmente 56100	vert fluo	*	*
Kremer pigmente 56150	jaune fluo	*	*

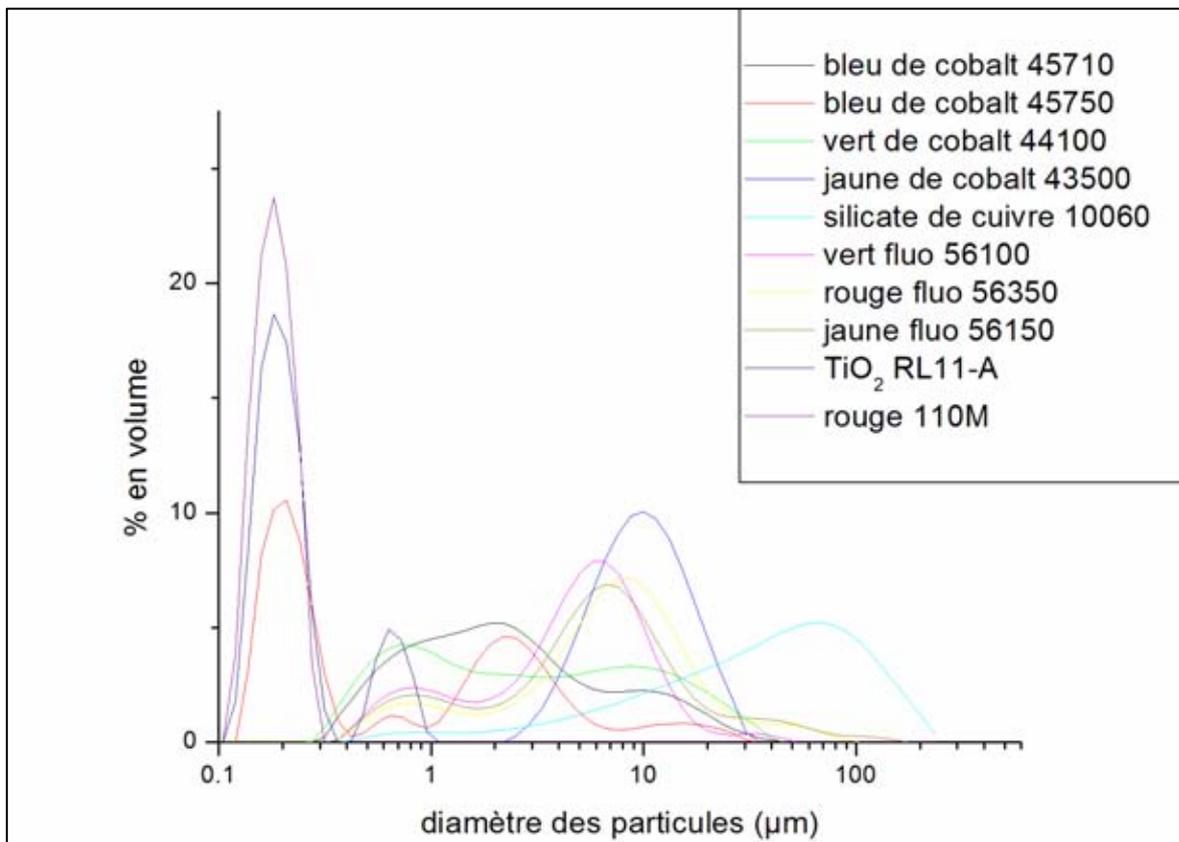
\*pas d'informations disponibles en dehors d'une description chimique peu précise : « résine faite à partir de la polycondensation de sulfonamide de toluène triazine et paraformaldehyde puis colorée à base de matériaux synthétiques »

La microscopie électronique en transmission a permis de caractériser la morphologie des différents pigments (voir fig.3). Compte tenu de la forme non sphérique de certains d'entre eux (voir fig.3c), ces derniers n'ont pas été retenus pour la suite du travail pour des questions d'empilements aux électrodes. De plus, il est important de noter que les fonctions présentes en surface des pigments revêtent un intérêt particulier pour l'encapsulation ultérieure par des polymères (par greffage ou polymérisation « à partir de »).



**Fig.3** Images TEM des pigments a)  $TiO_2$ , b) rouge 110M (hématite), c) jaune 920M (goethite)

Peu d'informations sont disponibles sur les pigments organiques (dans le meilleur des cas leur nom et formule chimique) alors que les charges inorganiques présentent majoritairement des fonctions hydroxyles surfaciques. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur ces dernières (qui ont de plus, de meilleures qualités optiques). Enfin, le dernier critère important des pigments concerne leur taille (voir fig.4), notamment en raison de problèmes liés à la sédimentation (cf fig. A23 en annexe) comme décrit dans la partie précédente.



**Fig.4** Granulométrie des différents pigments présentés

Notre choix final s'est donc finalement porté sur des pigments de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ , ref. RL-11A), d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ref. rouge 110M) et d'oxyde de cobalt-aluminium ( $\text{Al}_2\text{CoO}_4$ , ref. 45750). Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sera de plus considéré dans la suite comme notre pigment modèle.

## **2.2. Modification de surface**

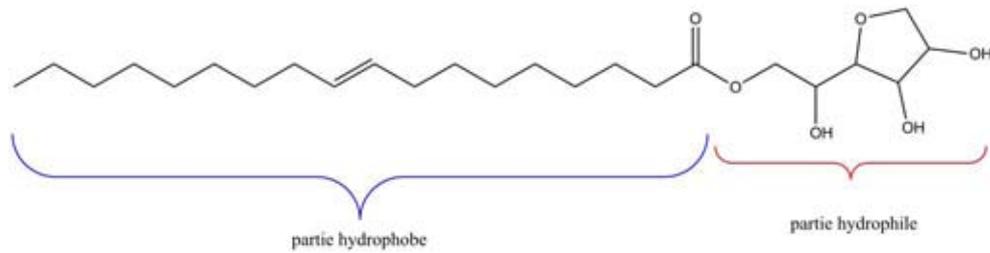
La surface des pigments choisis comportant un grand nombre de groupes à caractère hydrophile, leur ajout dans un solvant hydrophobe tel le toluène ou l'octane peut se révéler problématique. En effet des phénomènes simultanés d'agrégation à grande échelle et de sédimentation rapide des agrégats ainsi formés sont observés. Pour réaliser les particules hybrides, une dispersion stable des pigments pendant un temps suffisamment long pour procéder à l'encapsulation est nécessaire. Dans ce but, la modification de la surface des pigments par trois méthodes différentes a été réalisée : utilisation d'un tensioactif, greffage surfacique de (triméthoxysilyl)propylméthacrylate (TPM), dépôt surfacique d'une couche de  $\text{SiO}_2$ .

### **2.2.1. Utilisation d'un tensioactif**

Les tensioactifs sont souvent employés pour la stabilisation des interfaces liquide/liquide comme dans le cas des émulsions mais peuvent aussi, le cas échéant, stabiliser une interface solide/liquide, à savoir les pigments dans une phase organique. Le choix du stabilisant a été fait en fonction de deux critères :

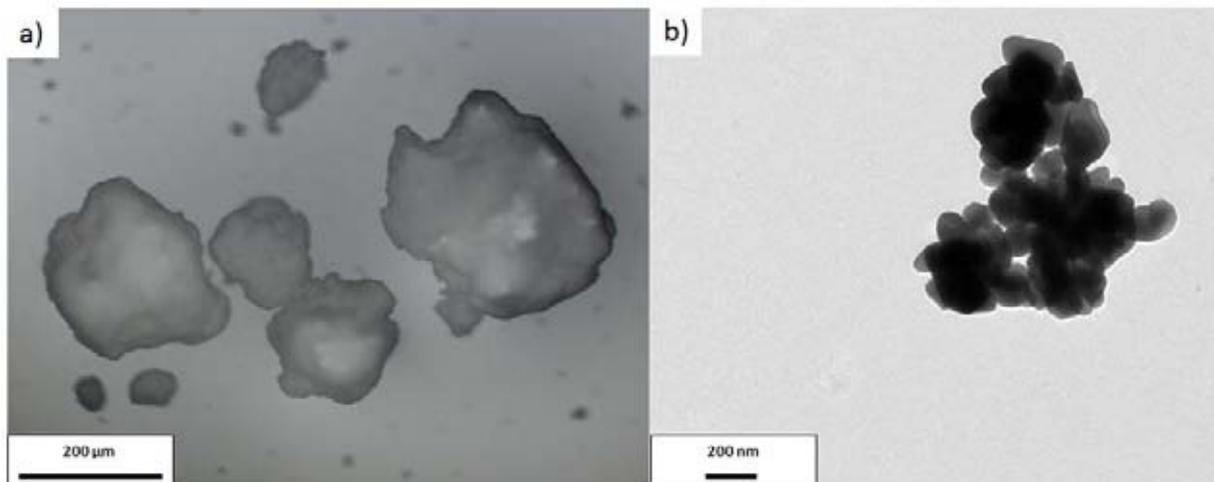
- La capacité à stabiliser le pigment en milieu organique.
- Son influence sur la stabilisation ultérieure des particules de polymère en dispersion organique.

Le SPAN 80 (sorbitane monooléate) est un stabilisant classiquement utilisé pour stabiliser des émulsions inverses ( $\text{HLB} = 4,3$ ). Il s'agit d'une molécule non-ionique ce qui convient bien aux objectifs que nous nous sommes fixés, à savoir l'absence d'espèce ionique parasite dans le système. Cette molécule possède une partie organosoluble basée sur l'acide oléique et une partie hydrophile venant du sorbitol (fig.5).



**Fig.5** Molécule de SPAN 80

L'ajout de ce tensioactif à une dispersion de  $\text{TiO}_2$  dans le toluène (protocole en partie expérimentale du chapitre 3) améliore grandement l'état de la dispersion et empêche la formation d'agrégats trop importants (supérieur à 1  $\mu\text{m}$ ). Les objets de  $\text{TiO}_2$  passent de quelques centaines de microns à environ 150-200 nm de diamètre après ajout de SPAN 80 (cf fig.6). Les données de taille de particules sont obtenues ici par TEM et non par DLS. En effet malgré la présence de tensioactif, un phénomène de précipitation du  $\text{TiO}_2$  dispersé en milieu organique apolaire sur les parois en verre de l'appareil de mesure ne permet pas son utilisation normale.



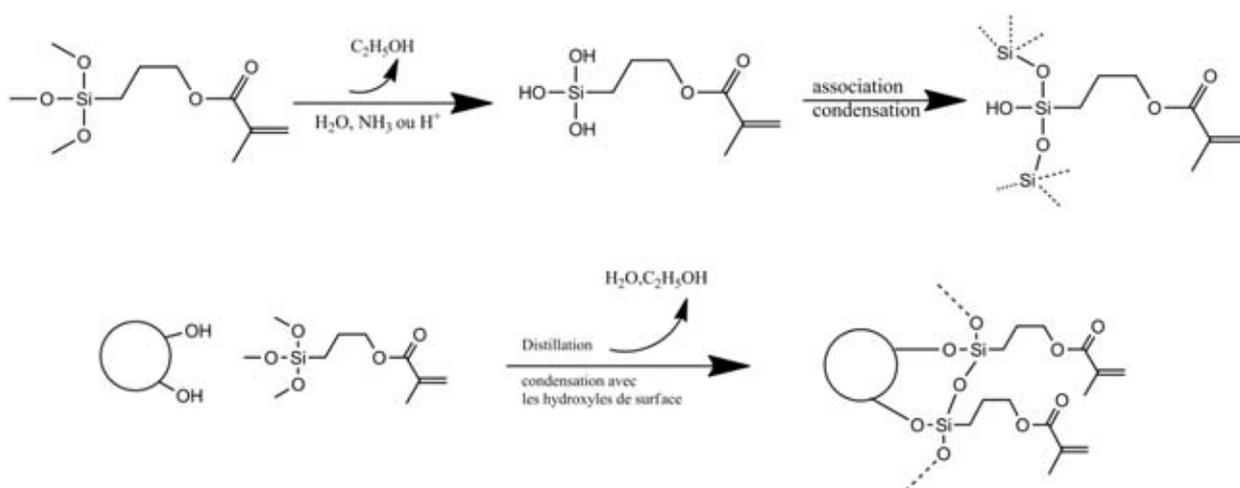
**Fig.6** Images TEM de a)  $\text{TiO}_2$  dans le toluène, b)  $\text{TiO}_2$  avec du SPAN 80 dans le toluène

Pour caractériser l'influence que peut avoir ce tensioactif sur la stabilisation de particules de P4VP, nous avons réalisé une polymérisation en dispersion organique en utilisant un amorceur classique (AIBN) et le SPAN 80 en tant que stabilisant (protocole en partie expérimentale du chapitre 3). L'obtention d'un coagulum, sans particules dispersées dans le solvant, à la fin de la polymérisation indique que le SPAN 80 n'a pas de pouvoir stabilisant sur des particules de P4VP. Il est connu que pour apporter une quelconque stabilisation, le

tensioactif doit se placer à l'interface entre les deux phases existantes (ici P4VP et toluène). Ce positionnement apparaît naturellement grâce à la différence d'affinité entre les deux parties hydrophobe/hydrophile composant le tensioactif. Or dans le cas décrit, l'extrémité « sorbitol » du SPAN 80 n'a d'affinité avec aucune des phases du milieu réactionnel (hydrophobicité du toluène ainsi que de la P4VP sous sa forme neutre). On peut donc conclure que le SPAN 80 ne devrait pas gêner la polymérisation en dispersion organique et que son utilisation n'aura qu'un effet positif sur la dispersion du pigment dans les milieux organiques.

### **2.2.2. Greffage surfacique de TPM**

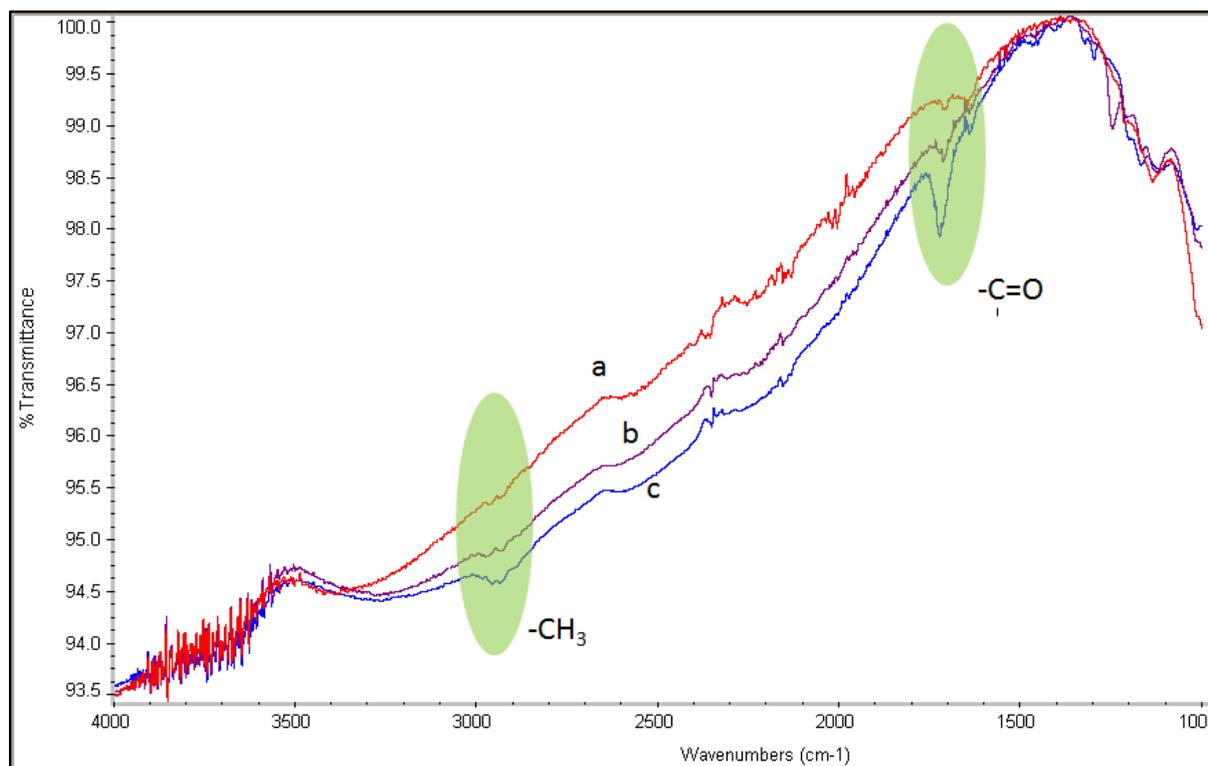
L'utilisation du méthacrylate de triméthoxysilyl-propyle pour modifier les groupes fonctionnels à la surface du pigment par des doubles liaisons est citée dans plusieurs travaux pour améliorer l'adhésion de polymères à la surface de particules inorganiques ainsi que pour disperser plus efficacement des oxydes dans les milieux peu polaires<sup>1-4</sup>. Le greffage de la molécule de TPM sur la surface du pigment se fait lors d'une réaction de condensation entre les groupements hydroxyles de l'oxyde et les terminaisons alkylsilane du TPM (voir fig.7)



**Fig.7** Schéma du greffage du TPM sur une particule d'oxyde métallique

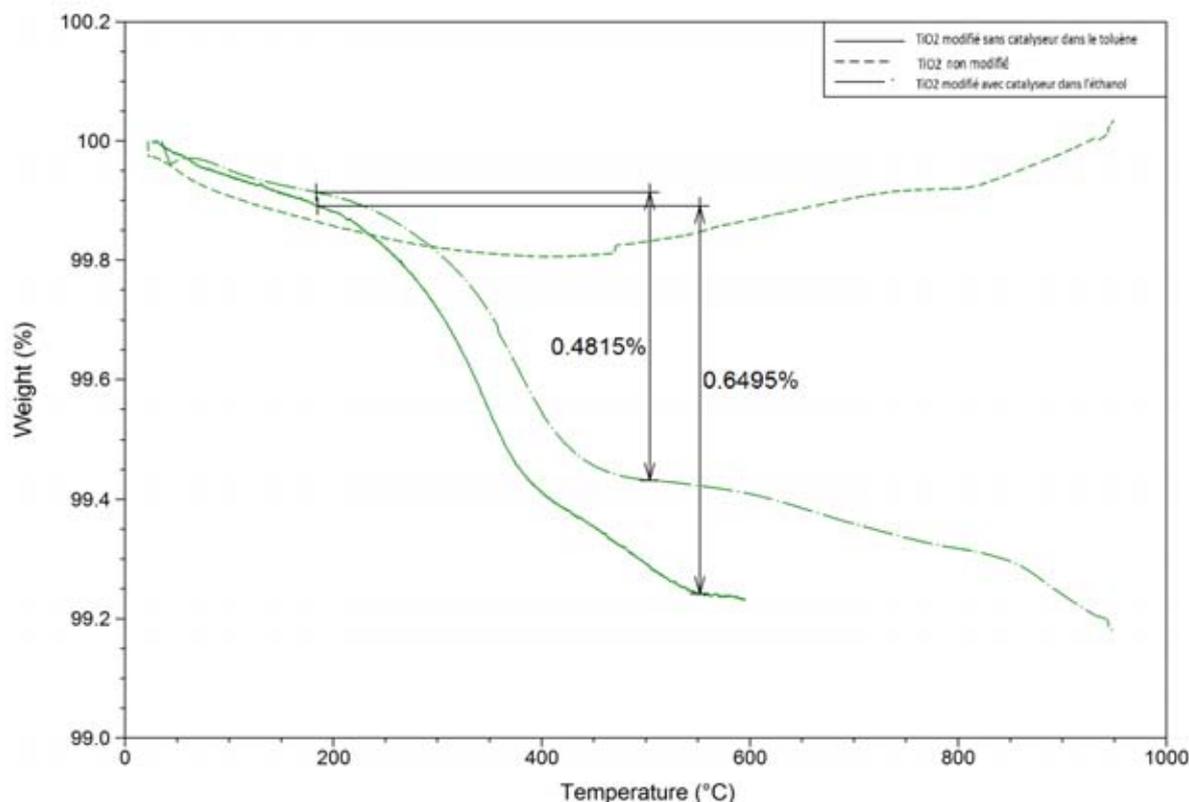
Plusieurs protocoles de greffage sont possibles, avec ou sans catalyse (acide ou basique) et en milieu polaire ou non. Nous avons choisi de réaliser cette réaction de deux manières :

dans le toluène sans catalyseur en suivant les travaux de Duguet et al.<sup>5</sup> et dans l'éthanol en présence d'ammoniaque selon la méthode utilisée par Badila et al.<sup>6</sup> (protocoles en partie expérimentale du chapitre 3). A la fin de la réaction, les particules sont lavées et séchées sous vide, puis caractérisées par spectroscopie infrarouge et analyse thermogravimétrique (voir fig.8 et fig.9).



**Fig.8** Spectres infrarouge du a)  $TiO_2$ , b)  $TiO_2$ -TPM synthétisé en présence de  $NH_3$  dans l'éthanol, c)  $TiO_2$ -TPM synthétisé sans catalyseur dans le toluène.

On peut voir l'apparition sur la figure 8b et 8c d'une bande caractéristique de la double liaison C=O vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  ainsi que celle à  $2900\text{ cm}^{-1}$  attestant la présence de groupes méthyle. L'intensité de ces deux bandes est plus forte dans le cas du greffage utilisant le protocole sans catalyseur d'où une concentration de TPM plus importante à la surface de la particule de pigment. Dans ce cas la présence du catalyseur peut être une gêne car certes il accélère la réaction mais il peut aussi favoriser la réaction des molécules de TPM entre elles, ce qui limite leur greffage à la surface du pigment. Dans les deux cas la surface du  $TiO_2$  a été modifiée et l'analyse thermogravimétrique va nous permettre de le quantifier (cf. fig.9).



**Fig.9** Analyse thermogravimétrique sous  $N_2$  des  $TiO_2$  avant et après modification par le TPM

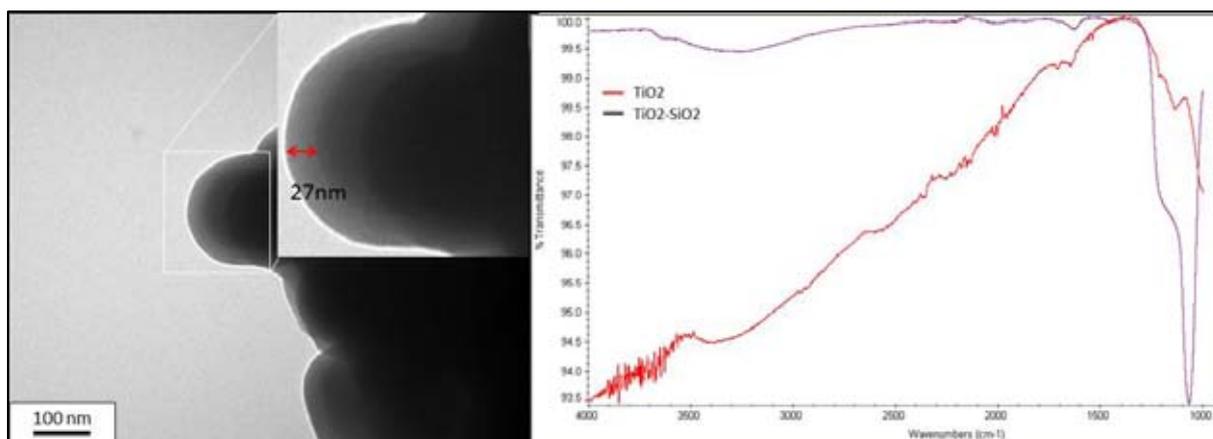
On n'observe pas de perte de masse pour le  $TiO_2$  « pur » d'après l'ATG. Le  $TiO_2$  ayant été séché sous vide préalablement à l'analyse, la quantité d'eau adsorbée à la surface du pigment est réduite. En revanche la modification de la surface du  $TiO_2$  entraîne 0,5 à 0,7% de perte de masse selon les protocoles. Les composés organiques se dégradant communément entre 200°C et 500°C, la perte de masse observée dans cette zone est bien due à la dégradation du TPM. Ces valeurs nous permettent de remonter par le calcul à la quantité de molécules greffées à la surface du pigment (surface spécifique du  $TiO_2$  utilisé =  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Ainsi, l'analyse nous indique que nous avons greffé  $2 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  de TPM à la surface du pigment en modifiant ce dernier dans l'éthanol et  $2,6 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  dans le cas du protocole dans le toluène sans catalyseur.

Le comportement de l'échantillon de  $TiO_2$  qui a été modifié change de manière drastique au moment de sa dispersion dans les solvants peu polaires. L'agrégation conduisant à la formation d'objets macroscopiques disparaît pour donner des particules de pigment finement dispersées dans le toluène (voir fig.A24 en annexe). La taille de ces particules est néanmoins plus importante que celle obtenue en utilisant le tensioactif SPAN 80. De plus,

même si on se situe dans le cas de solvant peu ou non polaire, selon la nature du liquide dans lequel on va disperser les particules on obtiendra des résultats variables : dans le toluène la dispersion obtenue est beaucoup plus fine que dans l'octane (fig. A24 en annexe). Les avantages de ce système comparé à l'emploi de tensioactifs sont la présence de doubles liaisons pendantes à la surface du pigment qui permettent l'accroche de manière covalente du polymère lors de l'encapsulation. L'absence totale d'additifs en dehors des particules de pigments (*i.e* tensioactifs, stabilisants,...) dans le milieu réactionnel est aussi un plus, ceux-ci pouvant parfois interférer lors de la polymérisation de certains monomères (cf polymérisation acide acrylique, chapitre p.55).

### **2.2.3. Dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub>**

La méthode Stöber est utilisée pour déposer une couche de SiO<sub>2</sub><sup>7</sup> afin d'améliorer l'état de surface des particules de pigment. Celle-ci consiste en la polycondensation à la surface du pigment de précurseurs comme le tétraéthylorthosilicate (TEOS) dans un mélange eau/éthanol en présence d'ammoniaque (protocole en partie expérimentale du chapitre 3). La modification des pigments par une couche d'oxyde de silice ne va pas permettre de changer la nature chimique des groupes fonctionnels situés à la surface des pigments. Pourtant elle va permettre de mieux les disperser dans les milieux peu polaires préalablement à un greffage surfacique de TPM par exemple. En effet la forme peu régulière des particules de pigment ainsi que leur forte agrégation en milieu organique peut gêner la modification de surface par greffage.



*Fig.10 Image TEM de la surface d'une particule de TiO<sub>2</sub> recouverte de silice et son spectre infrarouge correspondant.*

Les spectres infrarouges du  $\text{TiO}_2$  avant et après encapsulation par la silice (fig. 10) montrent des changements dont l'apparition à  $1080\text{cm}^{-1}$  de la bande d'élongation de  $\text{SiO}_2$ . L'observation de la localisation de la couche d'oxyde est réalisée par microscopie TEM. Celle-ci montre un dépôt uniforme tout autour des particules de pigment et permet de mesurer son épaisseur de 27 nm. Il est possible de faire varier cette dernière en jouant sur la quantité de TEOS par rapport à celle de  $\text{TiO}_2$ . L'étape suivante est la modification de la particule  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  par l'agent TPM. Celle-ci se réalise de la même façon que pour le  $\text{TiO}_2$ . On obtient finalement des particules  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  greffées TPM.

En conclusion, la modification des pigments permet dans les trois cas d'améliorer considérablement leur dispersion dans les milieux peu polaires. Cela va nous permettre de décrire dans le prochain paragraphe l'encapsulation de ces matériaux inorganiques par des polymères fonctionnels et la préparation de particules électrophorétiques.

### **2.3. Encapsulation des pigments par polymérisation**

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la production de particules chargeables positivement et négativement. Deux techniques d'encapsulation vont principalement être utilisées pour cela. La première est basée sur la polymérisation en dispersion organique développée dans le chapitre 2 et la seconde est présentée comme une alternative à la précédente pour pallier les difficultés rencontrées lors de la polymérisation de certains monomères.

#### **2.3.1. Polymérisation en dispersion organique**

Le principe de l'encapsulation de pigments lors de la polymérisation en dispersion organique de monomères fonctionnels se base sur la nucléation hétérogène et la formation préférentielle de particules à la surface des pigments plutôt que directement dans le solvant. Il est bien connu que l'énergie nécessaire à la formation d'une particule sur une interface déjà existante est plus faible que la formation de cette même particule dans un milieu totalement homogène<sup>8,9</sup> (voir fig.11).

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta}{4}$$

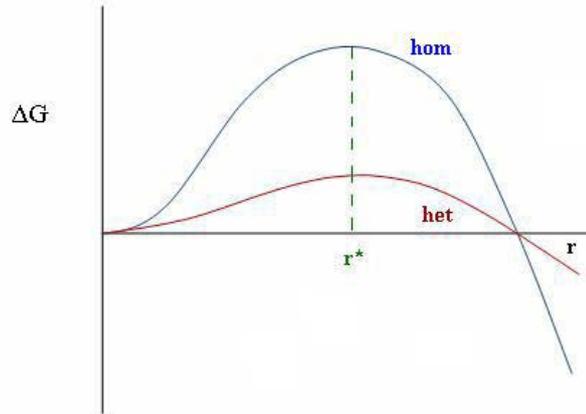
$\theta$  : angle de mouillage

$r$  : rayon du nucleus

$r^*$  : rayon minimal que doit avoir le nucleus pour se former

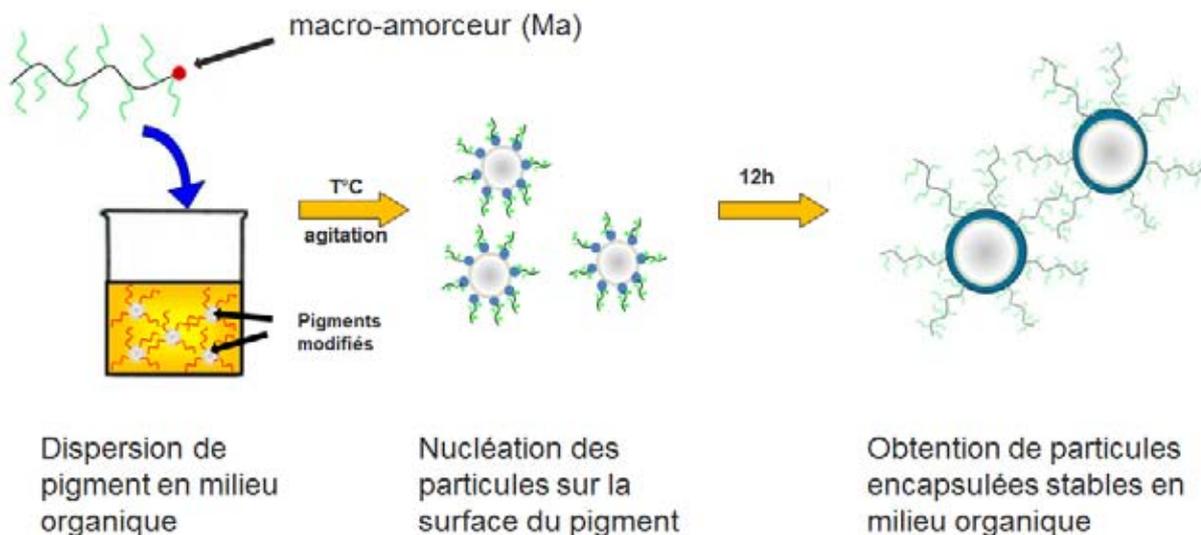
$\Delta G_{het}$  : énergie libre en nucléation hétérogène

$\Delta G_{hom}$  : énergie libre en nucléation homogène



**Fig.11** Illustration de l'énergie nécessaire pour amorcer la nucléation en régime homogène ou hétérogène.

Le mode opératoire (voir fig. 12) va consister dans une première étape à disperser les pigments modifiés précédemment dans le solvant organique à l'aide d'ultrasons. Ensuite, le monomère et le macroamorceur (Ma) sont introduits dans le milieu sous agitation mécanique et la polymérisation est conduite à 120°C pendant 12h. Les particules obtenues sont lavées par des cycles de centrifugation/redispersion et caractérisées par TEM, DLS et TGA.



**Fig.12** Schéma de l'encapsulation des pigments par polymérisation en dispersion organique

### 2.3.1.1. Synthèse de particules hybrides chargeables positivement

La synthèse de particules hybrides chargeables positivement par polymérisation en dispersion organique va être étudiée à travers la variation de plusieurs paramètres expérimentaux et leur effet sur les colloïdes obtenus. Puis un essai de « scale-up de la méthode de synthèse sera commenté afin de pouvoir définir si la méthode peut être étendue pour des productions à plus grande échelle. Dans cette partie, en l'absence d'autres précisions, le pigment modèle utilisé dans cette étude est le TiO<sub>2</sub> et le couple monomère/polymère, 4VP/P4VP (protocole en partie expérimentale du chapitre 3).

#### *2.3.1.1.1. Influence du solvant*

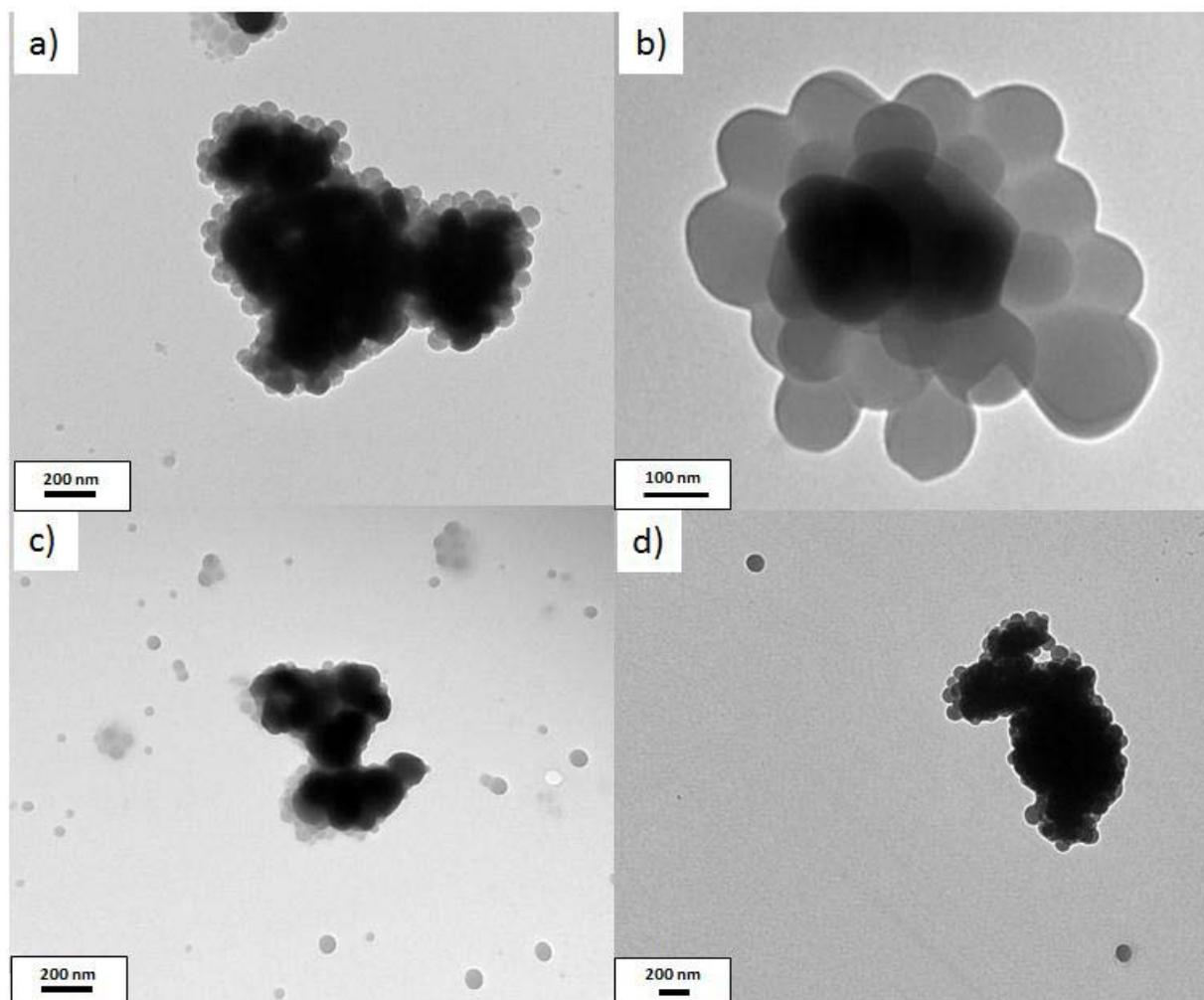
L'utilisation de deux solvants peu polaires, le toluène et l'octane d'indice de polarité 2,4 et 0,4 respectivement, pour la synthèse des particules hybrides ont été testés (voir tableau 2).

**Tableau 2** Conditions expérimentales des synthèses de particules hybrides de TiO<sub>2</sub>, chargeables positivement, effectuées à 120°C pendant 12h en présence de 3g de pigment, 4g de SPAN 80, 0,4g de macroamorceur et 10ml de 4VP

Echantillon #	Macroamorceur	Solvant	Morphologie des particules hybrides	Taille <sup>a</sup> particule hybride (µm)	Stabilité
E1	Ma(EHA) <sub>1</sub>	toluène	Framboise	0,45	Stable
E2	Ma(AL) <sub>1</sub>	toluène	Framboise	0,45	Stable
E3	Ma(EHA) <sub>1</sub>	octane	agrégats	N.A	Pas stable
E4	Ma(AL) <sub>1</sub>	octane	Framboise	0,7	Stable

<sup>a</sup> mesurée par DLS (spectre A25 en annexe)

Les deux types de macroamorceurs synthétisés dans le chapitre précédent (d'une masse molaire équivalente de 6000g/mol) ont été utilisés pour chacun des deux solvants. Les expériences E1 et E2 montrent que l'obtention de particules hybrides stables peut être réalisée dans le toluène, indifféremment avec l'un ou l'autre des macroamorceurs. Les particules apparaissent de tailles semblables et la microscopie TEM révèle une morphologie similaire de type « framboise » (voir fig. 13a et 13b).



**Fig. 13** Image TEM des particules hybrides a) E1, b) E2, c) E4, d) E5

Si on se réfère aux travaux publiés sur les matériaux hybrides<sup>10</sup>, cette forme de particule « framboise » serait due à la faible affinité entre les particules de pigment et le polymère de surface. Ainsi la particule de polymère reste à la surface pour nucléer et grossir mais ne mouille pas totalement la surface du pigment et reste donc sous forme d'une sphère accrochée à la périphérie. En effet l'ajout de SPAN 80 ne modifie pas l'état de surface du pigment dû à ses fonctions hydroxyles naturelles mais seulement sa compatibilité apparente avec les solvants environnants. La P4VP neutre étant plutôt hydrophobe de nature, son affinité pour la surface du pigment reste faible. Malgré cela, des cycles de centrifugation/redispersion ont montré que les objets hybrides formés sont stables et que les sphères de polymère restent accrochées sur la particule inorganique.

Les expériences E3 et E4 confirment bien d'une part que l'utilisation de macroamorceur basé sur le PEHA n'est pas adaptée aux milieux de type alcane et d'autre part, elles montrent qu'il

est aussi possible d'obtenir des particules hybrides de même morphologie aussi bien dans l'octane que dans le toluène (fig. 13c et 13d). La DLS et l'imagerie TEM permettent de nuancer un peu ce résultat en indiquant que les tailles obtenues sont supérieures et que la morphologie est un peu moins bien définie dans l'octane que dans le toluène.

#### 2.3.1.1.2. Nature du pigment

Plusieurs types d'oxyde ayant des formules chimiques différentes ont été testés à la suite de notre système modèle, dans l'objectif de réaliser des encres électrophorétiques de couleur (voir tableau 3).

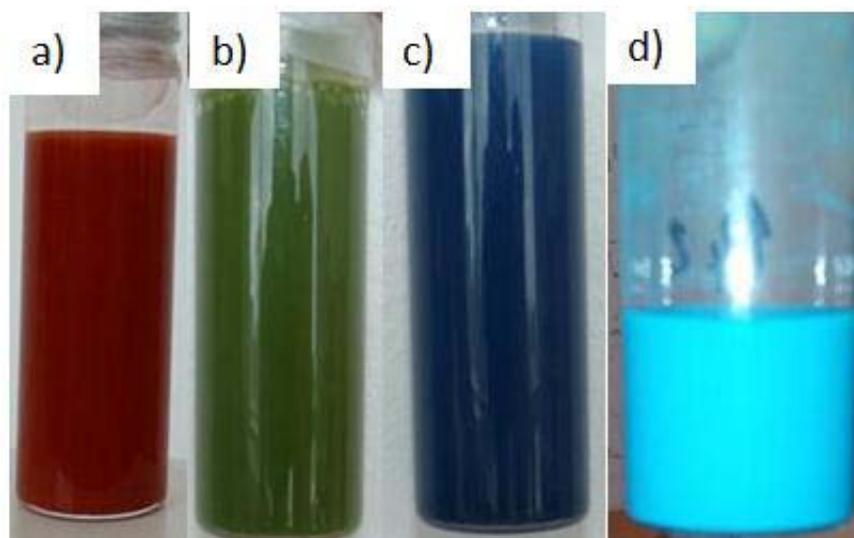
**Tableau 3** Conditions expérimentales des synthèses de particules hybrides, chargeables positivement, effectuées dans le toluène à 120°C pendant 12h, en présence de 3g de pigment et de 4g de SPAN 80 et 0,4g de macroamorceur Ma(EHA)<sub>1</sub> et 10 ml de 4VP.

Echantillon #	Nature pigment	Morphologie des particules hybrides	Taille particule hybride (µm)	Stabilité
E5	Rouge 110M	Framboise	0,3 <sup>a</sup>	Stable
E6	Bleu 45750	framboise	1.5 <sup>b</sup>	Stable (mais sédimentation rapide)
E7	Bleu 45710	framboise	1.5 <sup>b</sup>	Stable (mais sédimentation rapide)
E8	Vert de cobalt	framboise	5 <sup>b</sup>	Stable (mais sédimentation rapide)

<sup>a</sup>déterminée par DLS (spectre A26 en annexe)

<sup>b</sup>Déterminée par TEM

Il apparaît que la méthode de production de particules chargeables positivement fonctionne quel que soit l'oxyde métallique utilisé. Les oxydes métalliques existants sous de nombreuses formes avec des couleurs très variées, la production par cette technique d'encres électrophorétiques colorées n'est pas limitée à seulement quelques teintes comme le blanc et le noir (voir fig. 14).



**Fig.14** Photographies d'encre colorées synthétisées à partir a) d'hématite, b) de vert de cobalt, c) de bleu de cobalt, c) de bleu de cobalt turquoise.

Comme nous l'avons décrit dans la partie sur les pigments, une des contraintes, non pas à l'encapsulation (voir partie suivante sur l'influence de la taille du pigment), mais à la sédimentation des particules synthétisées, est la possession de particules inorganiques de taille inférieure à 400 nm. Des méthodes de broyage peuvent être utilisées afin de réduire la taille des particules, notamment en utilisant des broyeurs planétaires. Cependant ces méthodes demandent une optimisation de leurs paramètres (taille des billes, vitesse de rotation, présence d'eau,...) pour descendre aux tailles voulues (entre 100 nm et 200 nm). Nous avons malgré tout essayé ces techniques sur un de nos pigments (bleu 45710) mais à l'heure actuelle nous n'avons pas trouvé les paramètres nous permettant de réduire sa taille de manière efficace (voir annexe fig.A35).

#### *2.3.1.1.3. Influence de la taille du pigment*

Afin de nous intéresser à l'influence de la taille des particules de pigment sur l'encapsulation, aussi bien structurellement mais aussi du point de vue de la quantité de polymère maximum pouvant enrober les particules inorganiques, les expériences rassemblées dans le tableau 4 suivant ont été réalisées.

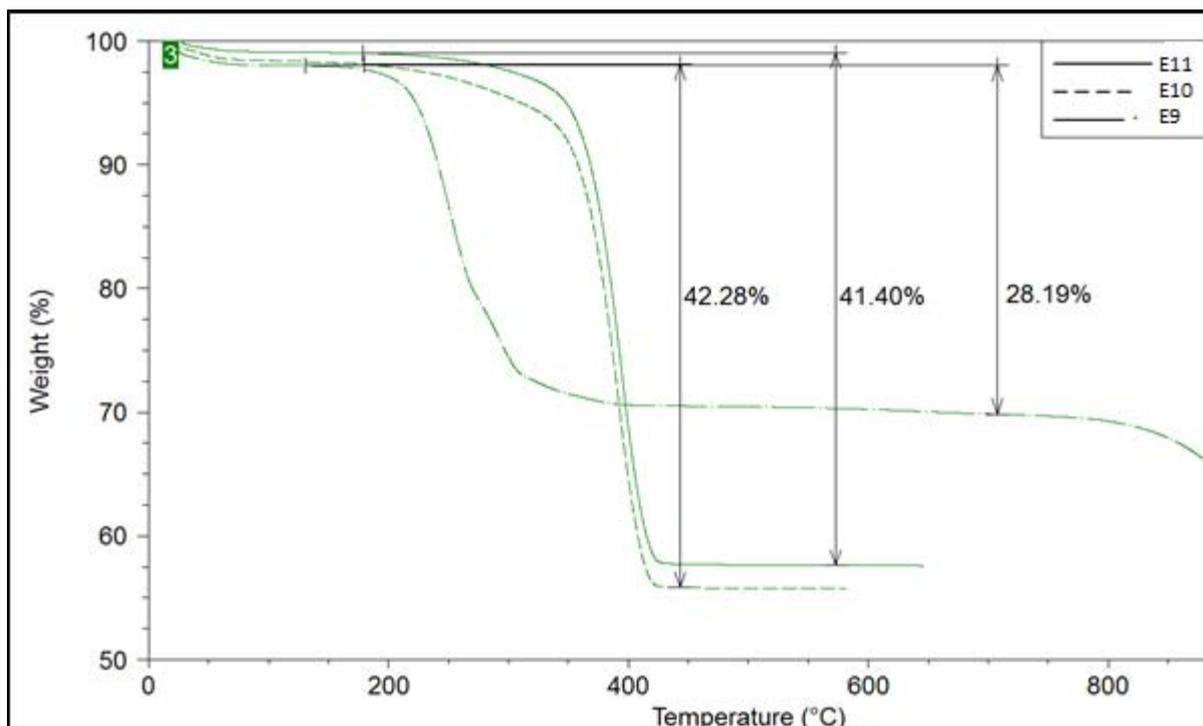
**Tableau 4** Conditions expérimentales des synthèses de particules hybrides chargeables positivement effectuées dans le toluène à 120°C pendant 12h, en présence de 3g de pigment et de 4g de SPAN 80.

Echantillon #	pigment	Taille <sup>a</sup> pigment (µm)	4VP (ml)	Macroamorceur Ma(EHA) <sub>1</sub> (g)	Morphologie des particules hybrides	Taille <sup>b</sup> particule hybride (µm)	Stabilité
<b>E9</b>	TiO <sub>2</sub>	0,25	5	0,2	Framboise	0,45	Stable
<b>E10</b>	TiO <sub>2</sub>	0,25	10	0,4	Framboise	0,45	Stable
<b>E11</b>	TiO <sub>2</sub>	0,25	15	0,6	Framboise	0,45	stable
<b>E12</b>	Rouge 110M	0,2	10	0,4	Framboise	0,3	Stable
<b>E13</b>	bleu de cobalt	0,015	10	0,4	Cœur-écorce inversé	N.A	Pas stable
<b>E14</b>	Magnétite	0,02	10	0,4	Cœur-écorce inversé	N.A	Pas stable
<b>E15</b>	TiO <sub>2</sub>	0,02	10	0,4	Cœur-écorce inversé	N.A	Pas stable
<b>E16</b>	Bleu 45750	1	10	0,4	Framboise	1,5	Stable

<sup>a</sup> Estimation déterminée à partir des images TEM.

<sup>b</sup> mesurée par DLS pour les particules < 1µm et par TEM pour les autres.

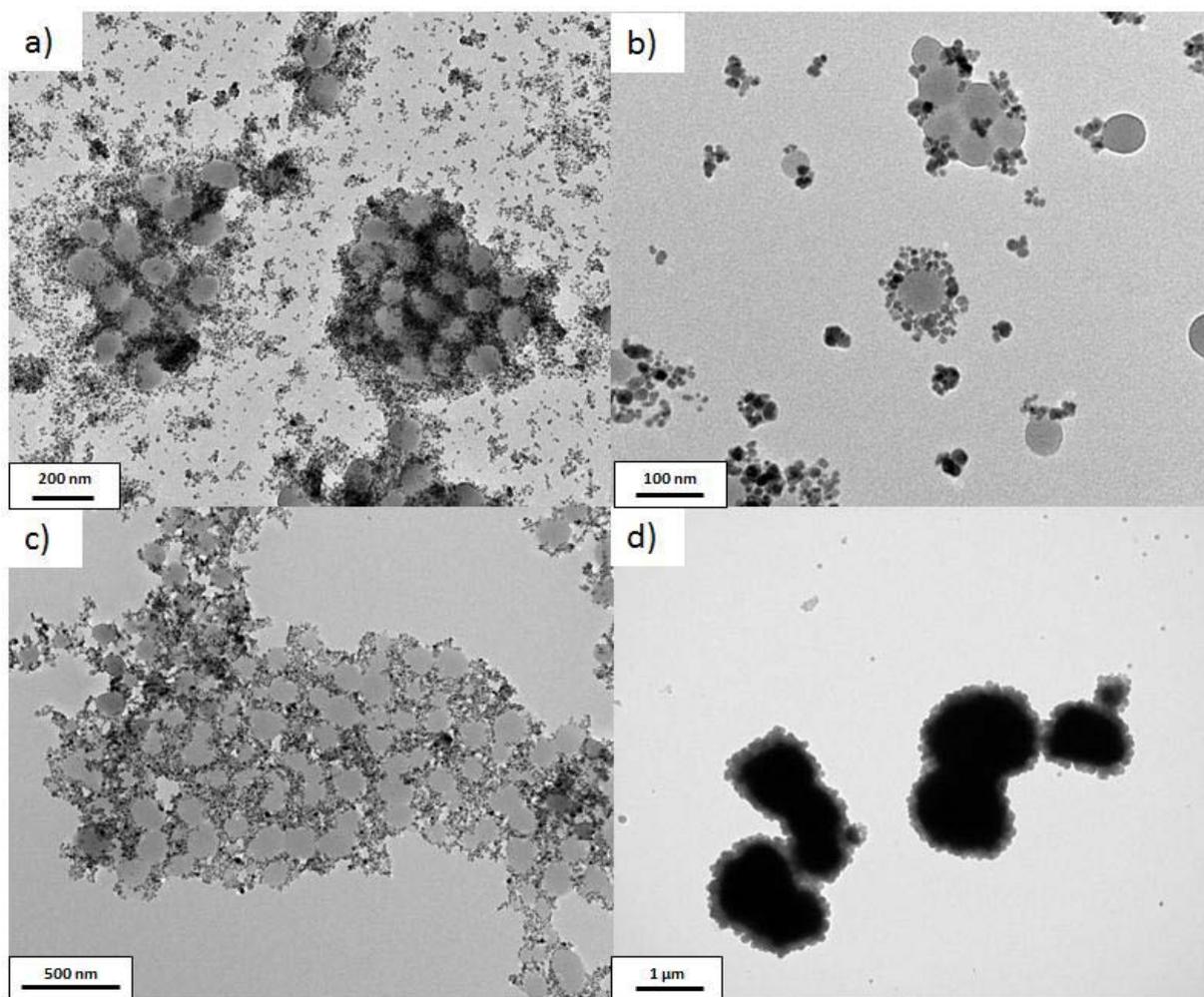
L'analyse gravimétrique des particules obtenues en E9, E10, E11 montre qu'il existe un maximum de polymère enrobant la particule de 42% en ce qui concerne le TiO<sub>2</sub> utilisé (voir figure 15). De plus, ce maximum est aussi dépendant de la taille initiale de la particule de pigment (tableau 4, E12, E16). L'utilisation du rouge 110M légèrement plus petit que notre TiO<sub>2</sub> de référence, aboutit à un taux de polymère fixé de 61% alors que dans le cas du bleu de cobalt 45750, plus gros, ce dernier n'atteint que 15% (fig. A27 en annexe). Si on considère que la surface disponible se trouve saturée en polymère au cours de la polymérisation, l'augmentation de la surface disponible par les pigments de petite taille explique leur plus forte teneur en polymère.



**Fig.15** Analyse ATG sous azot de la quantité maximale de polymère autour d'une particule hybride  $TiO_2/P4VP$ .

L'influence de la taille du pigment n'est pas seulement limitée à l'augmentation ou la baisse de la quantité de polymère que l'on peut enrober autour du pigment. Le même protocole a été appliqué à des pigments de 15 et 20 nm (tableau 4, E13, E14, E15). L'imagerie TEM montre que dans le cas où les particules de pigment sont plus petites que les sphères de polymère, l'encapsulation du pigment échoue (voir fig.16). A la place, les particules de pigment forment une couronne autour des particules de polymère. Les systèmes formés de cette manière ne sont pas stables car les répulsions stériques induites par la présence des chaînes de macroamorceur à la surface des sphères de polymère sont masquées par l'écorce de pigment.

En revanche les particules hybrides synthétisées à partir de pigments de taille supérieure au  $TiO_2$  (tableau 4, E16), montrent la même morphologie framboise et la même stabilité face à l'agrégation que les objets  $TiO_2/P4VP$ . La seule différence est l'observation d'une sédimentation rapide de ces particules du fait de leur taille importante. La réduction de leur densité initiale de 4,78 (donnée fournisseur) à 3.24 (calcul à partir de la TGA, courbe en annexe) n'est pas suffisante pour les maintenir longtemps en dispersion dans un solvant comme le toluène.



**Fig.16** Image TEM des particules a) E13, b) E14, c) E15, d) E16

En conclusion, la taille des pigments est importante car elle va d'une part influencer sur le taux de polymère qu'il est possible d'attacher à sa surface et d'autre part conditionner la stabilité des particules autant en terme de stabilité à l'agrégation (la formation de la morphologie cœur-écorce inverse déstabilise le système) qu'en terme de sédimentation. Les tailles optimales de pigment pour ce procédé sont idéalement comprises entre 100nm et 200nm.

#### *2.3.1.1.4. Influence de l'affinité de surface entre pigment et polymère*

L'affinité entre le polymère et la surface du pigment étant responsable de la façon dont l'enrobage de la particule a lieu, l'utilisation de TiO<sub>2</sub> avec des fonctions de surface modifiées ainsi que l'ajout d'un monomère plus hydrophile au système sont étudiés du point de vue de leur influence sur la forme des objets hybrides (voir tableau 5).

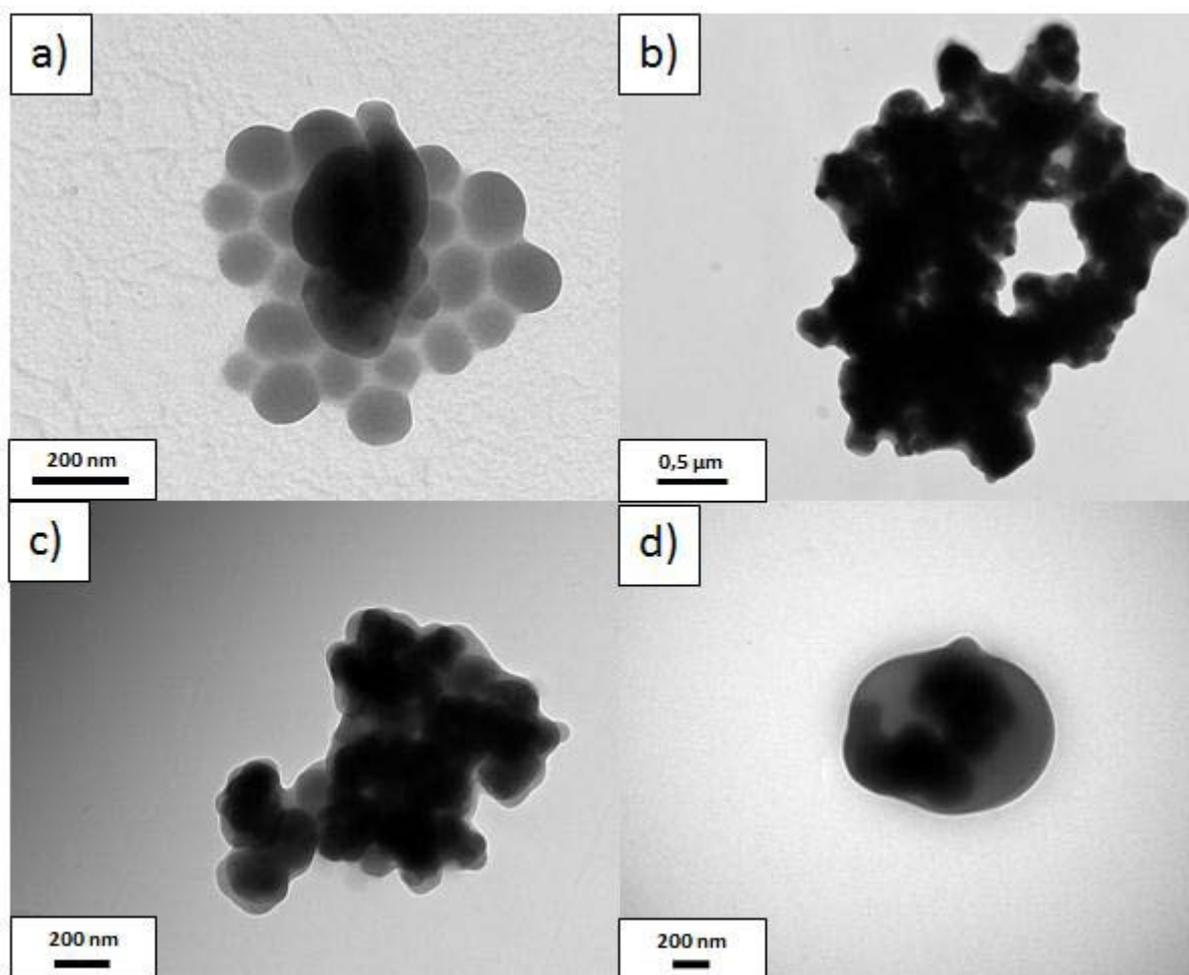
**Tableau 5** Conditions expérimentales des synthèses de particules hybrides, chargeables positivement, effectuées dans le toluène à 120°C pendant 12h et en présence de 3g de pigment, 4g de SPAN 80 et 0,4g de macroamorceur Ma(EHA)<sub>1</sub>.

Echantillon #	pigment	V <sub>4VP</sub> (ml)	Monomère 2	Morphologie des hybrides	Taille <sup>a</sup> particule hybride (µm)	Stabilité
E17	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	10	-	Framboise	0,45	Stable
E18	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -TPM	10	-	Cœur-écorce déformé	0,5 – 3 <sup>b</sup>	Stable (sédimentation rapide)
E19	TiO <sub>2</sub> -TPM	10	-	Cœur-écorce déformé	0,5 – 3 <sup>b</sup>	Stable (sédimentation rapide)
E20	TiO <sub>2</sub>	5	5ml AA + 5ml TEA	Cœur-écorce déformé	0,4-5 <sup>b</sup>	Stable (sédimentation rapide)

<sup>a</sup> Estimation déterminée à partir des images TEM

<sup>b</sup> échantillons très hétérogènes en taille

Alors que l'encapsulation d'un pigment TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ne diffère pas de celle d'un TiO<sub>2</sub> (caractère hydrophile de surface conservé), les expériences E18, E19 montrent que la fonctionnalisation surfacique par le TPM permet de passer d'une morphologie « framboise » à celle de « cœur-écorce déformé » (voir fig. 17b, 17c). Le remplacement des groupements hydroxyles du pigment par des doubles liaisons augmente l'hydrophobie de sa surface et donc la mouillabilité de la P4VP sur celle-ci. Par conséquent, la possibilité qu'a le polymère de « s'étaler » à la surface lui permet d'englober le pigment de manière plus homogène, amenant à la formation de la nouvelle morphologie. Le même constat est fait lorsqu'on introduit du PAA déprotoné dans les chaînes de P4VP (fig.17d). Ces motifs, de par leur fonction carboxylique, augmentent le caractère hydrophile des chaînes de polymère et donc la compatibilité avec la surface du pigment.



**Fig.17** Images TEM des particules a) E17, b) E18, c) E19 d) E20.

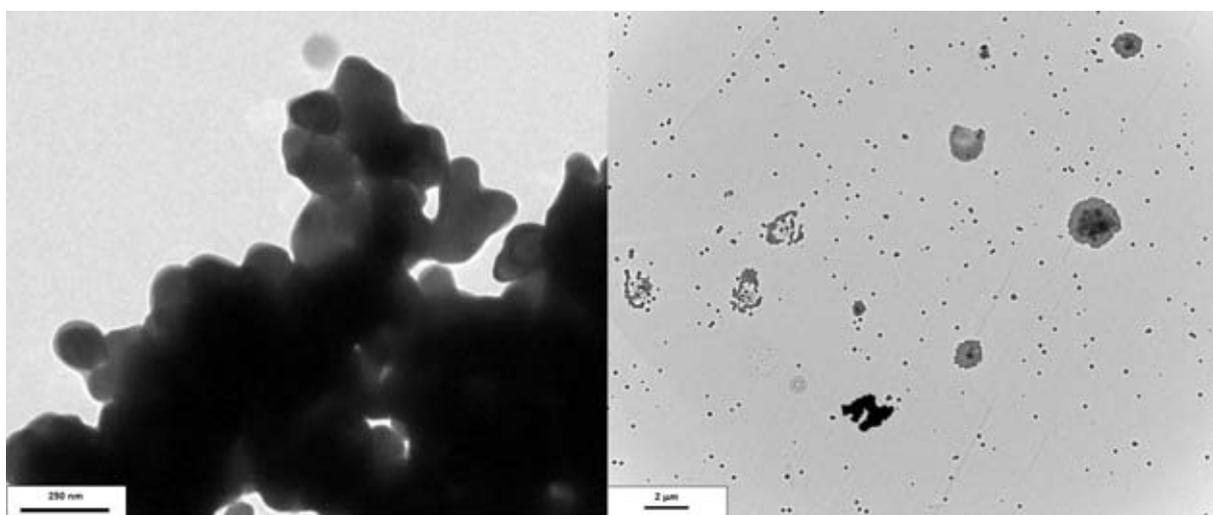
En conclusion une meilleure affinité entre le cœur et l'écorce permet de contrôler dans une certaine mesure la forme des particules tout en gardant stable les objets colloïdaux synthétisés. Les conditions expérimentales permettant l'obtention de la morphologie framboise sont néanmoins préférées pour deux raisons : la non-modification du  $\text{TiO}_2$  permet de réduire le nombre d'étapes de la synthèse conformément à nos objectifs et l'obtention d'une plus grande surface de contact entre la particule et son environnement comparé à une morphologie cœur-écorce. Ce dernier point pourrait s'avérer utile lors de l'utilisation concomitante de particules chargeables positivement et négativement.

#### 2.3.1.2. Synthèse de particules chargeables négativement

La même méthode a été appliquée en utilisant des monomères possédant des fonctions acides (*i.e.* acide acrylique) ou pouvant en acquérir aisément, *i.e.* acrylate de tertibutyle après déprotection (voir tableau 6). Dans le chapitre 2 nous avons vu la difficulté à obtenir

des particules seulement composées de poly(acide acrylique) à cause des interactions hydrophiles intervenant lors de l'étape de nucléation. Ici comme précédemment des monomères neutres vont être copolymérisés avec les motifs acide acrylique ou acrylate de tertiobutyle pour aider à l'encapsulation.

La polymérisation en dispersion organique de l'acide acrylique en présence de  $\text{TiO}_2$  dispersé à l'aide de tensioactif conduit d'une part, à la formation d'agrégats macroscopiques et d'autre part, à celle de particules de polymère, peu importe le solvant utilisé (tableau 6 E21, E22 et fig.18). Malgré le caractère hydrophile de la surface du pigment, le dépôt de poly(AA) à la surface du pigment est très faible et la quasi-totalité du polyacide acrylique se retrouve sous forme de latex.



**Fig.18** Images TEM des particules a) E21, b) E22

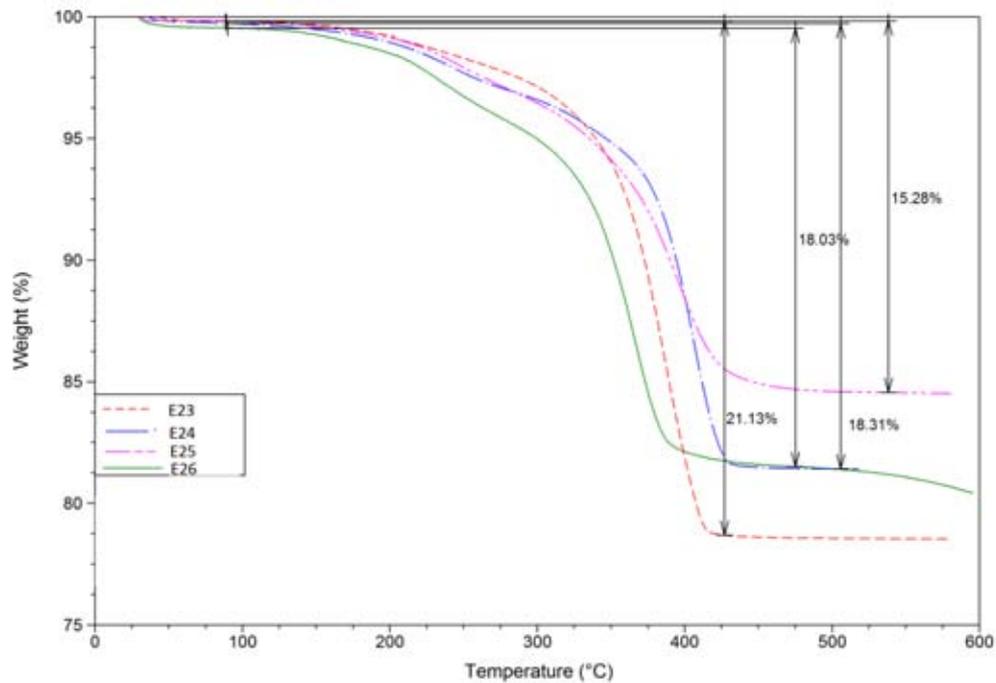
Contrairement à la P4VP, le PAA possède une affinité pour la partie hydrophile du SPAN 80. Cela veut dire que les particules de polymère vont aussi pouvoir nucléer puis être stabilisées dans les micelles de tensioactif et cela au détriment de la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ . Ce cas est complètement différent de celui avec la 4VP précédemment étudié. Ici, le SPAN 80 ne convient pas à cause de son interaction parasite avec les espèces en cours de

**Table 6** Conditions expérimentales des synthèses de particules hybrides chargeables négativement effectuées à 120°C pendant 12h, sur 3g de pigment en présence de 0,4g de macroamorceur Ma(AL)<sub>1</sub>.

Echantillon #	Pigment	SPAN 80 (g)	Monomère 1 (ml)	Monomère 2 (ml)	Solvant	Taille <sup>a</sup> des particules hybride	Etat de la dispersion
E21	TiO <sub>2</sub>	4	10 d'AA	-	toluène	<5 µm	agrégats
E22	TiO <sub>2</sub>	4	10 d' AA	-	octane	<5 µm	agrégats
E23	TiO <sub>2</sub>	4	10 de MMA	0,3 de styrène	Octane	<5µm	Agrégats
E24	TiO <sub>2</sub>	4	6 de MMA	4 d'AA	Octane	<5µm	Agrégats
E25	TiO <sub>2</sub>	4	6 de MMA	4 d'AA (ajout t=15min)	Octane	<5µm	Agrégats
E26	TiO <sub>2</sub>	4	6 de MMA	4 d'AA (ajout t=30min)	octane	<5µm	Agrégats
E27	TiO <sub>2</sub>	4	8 de MMA	2 de tBuA	Octane	<5µm	Agrégats
E28	TiO <sub>2</sub>	4	6 de MMA	4 de tBuA	Octane	<5µm	Agrégats
E29	TiO <sub>2</sub> -TPM	-	10 de MMA	-	Octane	5µm	Microagrégats
E30	TiO <sub>2</sub> -TPM	0,1	10 de MMA	-	octane	2µm	Microagrégats
E31	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -TPM	-	10 de MMA	-	Octane	4µm	Microagrégats
E32	TiO <sub>2</sub> -TPM	-	9.5 de MMA	0.5 d'AA	Octane	2µm	Microagrégats

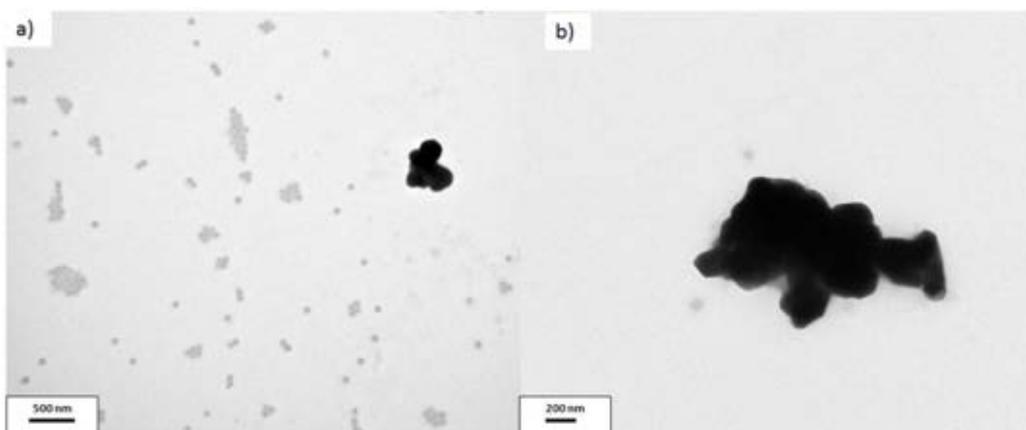
<sup>a</sup> Estimée par TEM, les échantillons étant très polydisperses.

polymérisation. De plus, on remarque que la faible quantité de polymère accroché à la surface de la particule d'oxyde ne forme pas de sphères mais enveloppe de manière uniforme celle-ci. Pour essayer dans un premier temps de réduire l'influence du SPAN 80 sur la polymérisation de monomère acide, le MMA a été employé (tableau 6, E23, E24, E25, E26) et des copolymérisations entre le MMA et le tBuA ont été réalisées (tableau 6 E27, E28).



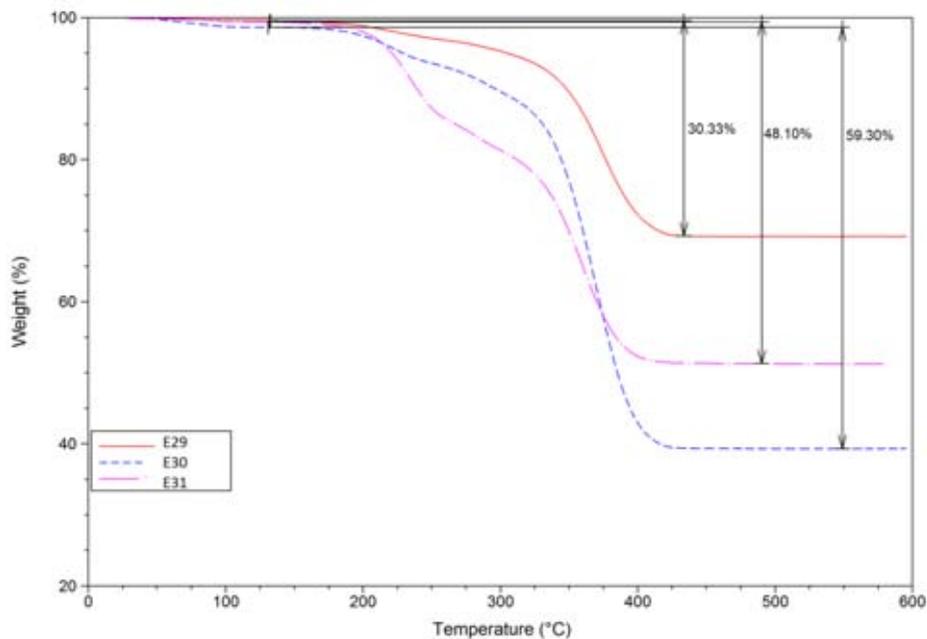
**Fig.19** Analyse TGA sous azote des particules hybrides  $TiO_2/PMMA-AA$

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'imagerie TEM montre que la quantité de polymère enrobé autour du pigment n'est pas améliorée par ce procédé. Le taux de polymère reste approximativement de 20% et la taille des agrégats formés ne baisse pas (fig.19, 19bis).



**Fig.19bis** Images TEM des particules a)E24, b) E25

L'utilisation de TiO<sub>2</sub> modifié par le TPM permet d'amener ce taux à 30% et la combinaison TiO<sub>2</sub>-TPM avec SPAN 80 permet d'atteindre des taux voisins de 60%. Les résultats de l'expérience utilisant le TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TPM nous permet de dire que l'utilisation du TPM augmente de beaucoup la capacité du PMMA à enrober les particules de pigment. De plus, l'utilisation soit de SPAN 80, soit de SiO<sub>2</sub> va permettre d'augmenter la dispersion du pigment avant le début de la polymérisation et donc d'augmenter la surface sur laquelle le polymère va s'accrocher. Si on classe les différents pigments par ordre croissant de dispersabilité (fig. A30 en annexe) dans les solvants organiques, on obtient : TiO<sub>2</sub>-TPM < TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TPM < TiO<sub>2</sub>-TPM + SPAN 80, ce qui correspond à l'évolution croissante du taux d'encapsulation des particules de pigment au regard de la figure 20 (respectivement 30% < 48% < 60%).

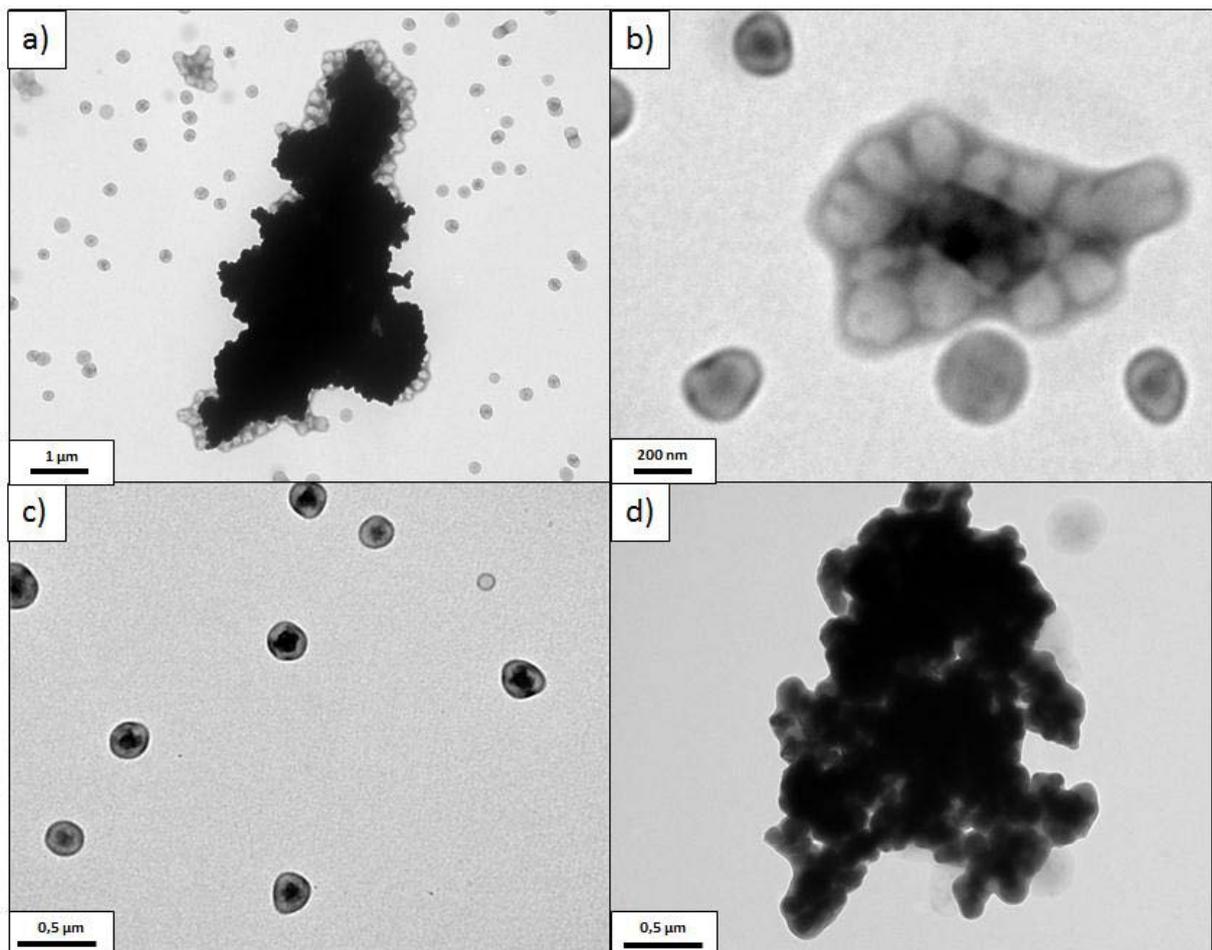


**Fig.20** Analyse ATG des particules TiO<sub>2</sub> modifié/PMMA, E29, E30, E31.

Une analyse par microscopie TEM a été réalisée afin de confirmer les différences observées ci-dessus. Celle-ci montre la formation d'une écorce de PMMA à la surface du pigment pouvant être épaisse et composée de plusieurs particules polymères (supérieure à 200 nm, voir fig. 21a et 21b). L'observation de petites particules sphériques ressemblant à des cœur-écorces (fig.21c) autour des objets précédents est aussi une nouvelle caractéristique de la synthèse utilisant du TiO<sub>2</sub> modifié par du TPM. La différence de contraste entre le cœur et l'écorce de ces petites sphères tendrait à faire penser à une encapsulation du pigment.

Pourtant la forme trop régulière du cœur comparée à ce que nous avons pu observer jusqu'à maintenant ainsi que sa faible taille, infirme cette possibilité.

Au vu des résultats encourageants obtenus avec le  $\text{TiO}_2$  modifié, l'incorporation de motifs acides a été réalisée par la suite (tableau 6, E32). La TGA montre une grande augmentation du pourcentage de polymère dans les particules pour atteindre 50% (courbe A28 en annexe). Cette augmentation peut s'expliquer par un plus grand caractère hydrophile des chaînes de polymère grâce au poly(AA). Les tailles de particules obtenues restent trop importantes pour l'application visée mais nous pensons qu'une optimisation de la méthode de synthèse nous permettra de produire des particules chargeables négativement convenant à nos objectifs vu les résultats encourageants obtenus. La figure 21d nous montre que le polymère englobe entièrement le pigment. Dans l'hypothèse où les particules de pigment auraient une forme sphérique, la morphologie cœur-écorce devrait être observée.



**Fig.21** Images TEM des particules hybrides  $\text{TiO}_2/\text{PMMA}$  a) E29, b) E30, c) E30 ; et  $\text{TiO}_2/\text{P}(\text{MMA-co-AA})$  d)E32

### 2.3.1.3. Conclusion

La technique de polymérisation en milieu dispersant organique peu polaire mise en place nous a permis de synthétiser de manière efficace des particules hybrides pouvant être chargées positivement et donne des résultats très encourageants pour les particules négatives. Cette méthode répond aux objectifs que nous nous sommes fixés, à savoir l'absence d'espèce ionique parasite au sein du milieu réactionnel, la simplicité de mise en œuvre de la réaction et une synthèse directement réalisée en milieu organique. Nous avons montré que plusieurs oxydes peuvent être encapsulés sans modifier les conditions expérimentales. Ainsi cela ouvre la porte à des encres colorées simples à réaliser pour des futurs dispositifs EPID. De plus, des tests de « scale-up » ont été effectués pour montrer que la réalisation des particules précédentes peut être faite sur de plus grande quantité sans difficultés particulières, tout en obtenant des particules semblables à celles des synthèses de laboratoire.

Néanmoins, les quelques difficultés rencontrées lors de la polymérisation des monomères acides nous ont fait développer en parallèle une voie de synthèse alternative. Celle-ci sera effectuée dans un milieu plus polaire que précédemment mais toujours sans présence d'ions.

### **2.3.2. Synthèse de particules hybrides par polymérisation en dispersion en milieu polaire**

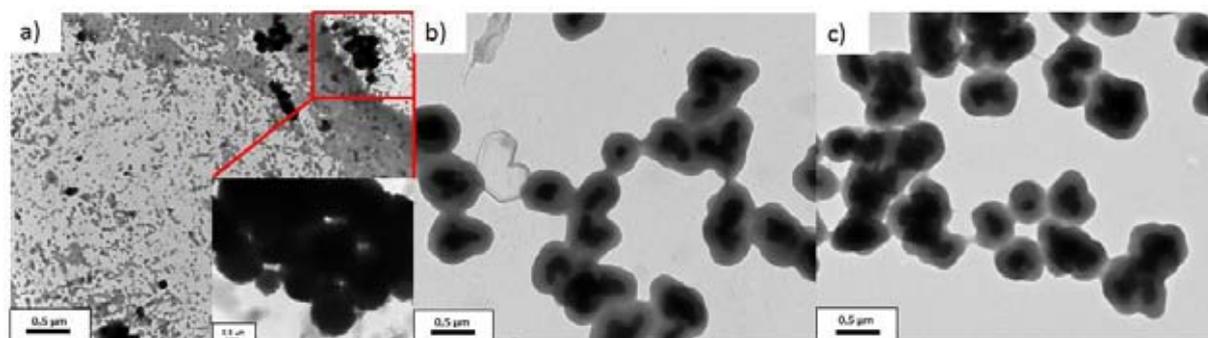
L'encapsulation de pigments par du polystyrène<sup>11</sup> ou du PMMA<sup>12, 13</sup> par polymérisation en dispersion dans les milieux alcooliques (*e.g.* éthanol) pour la synthèse de particules électrophorétiques a été décrite de manière importante dans la littérature. Moins nombreux sont les travaux qui décrivent l'encapsulation de ces pigments par une écorce contenant des fonctions acides par polymérisation en dispersion organique dans les milieux polaires. Le travail de Badila M.<sup>3</sup> sur le sujet décrit notamment la synthèse de telles particules en co-polymérisant en deux étapes de l'acide acrylique et du MMA. Néanmoins l'incorporation de l'acide acrylique est toujours une étape difficile à cause des interactions entre les fonctions carboxyliques. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons décidé de former des particules neutres contenant de l'acrylate de tertio-butyle (tableau 7), et seulement après de

faire apparaître les fonctions carboxyliques par déprotection de ce dernier (protocole en partie expérimentale du chapitre 3).

**Tableau 7** Conditions expérimentales de la synthèse de particules hybrides en milieu polaire, à 60°C pendant 12h, et en présence d'1,8 mmol d'AIBN et de 0,5g de pigment ajoutés à 100ml d'un mélange (85/15, v,v) d'éthanol/eau.

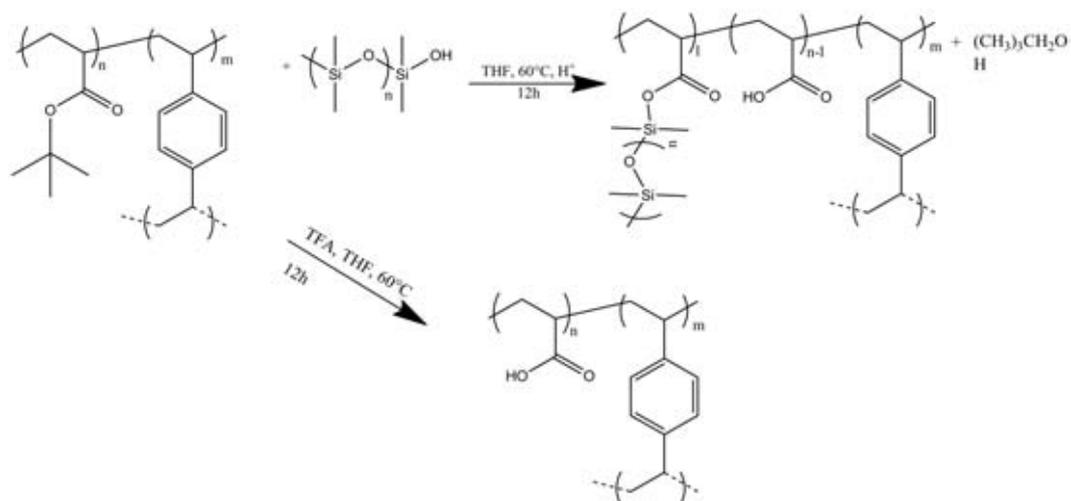
Echantillon #	pigment	m <sub>PVP</sub> (g)	n <sub>DVB</sub> (mmol)	n <sub>tBuA</sub> (mmol)
E32	TiO <sub>2</sub>	0,5	7	27,3
E33	TiO <sub>2</sub> -TPM	0,5	7	27,3
E34	TiO <sub>2</sub> -TPM	0,5	3,5	30,7

Les spectres IR (annexe fig.A38) avant et après encapsulation montrent que celle-ci a bien eu lieu dans les trois cas. Les pics du TiO<sub>2</sub> disparaissent et les bandes à 1380 cm<sup>-1</sup> et 2950 cm<sup>-1</sup> caractéristiques des groupes méthyle du tBuA et du cycle carboné du poly(divinylbenzène) apparaissent. Les images TEM nous montrent pourtant que dans le cas de E32, l'encapsulation ne semble pas avoir été bien réussie en comparaison à E33 et E34 où des particules cœur-écorce sont clairement visibles (voir fig.23b, 23c). La présence d'un agent comptabilisant comme le TPM à la surface du TiO<sub>2</sub> paraît donc nécessaire<sup>14</sup>.



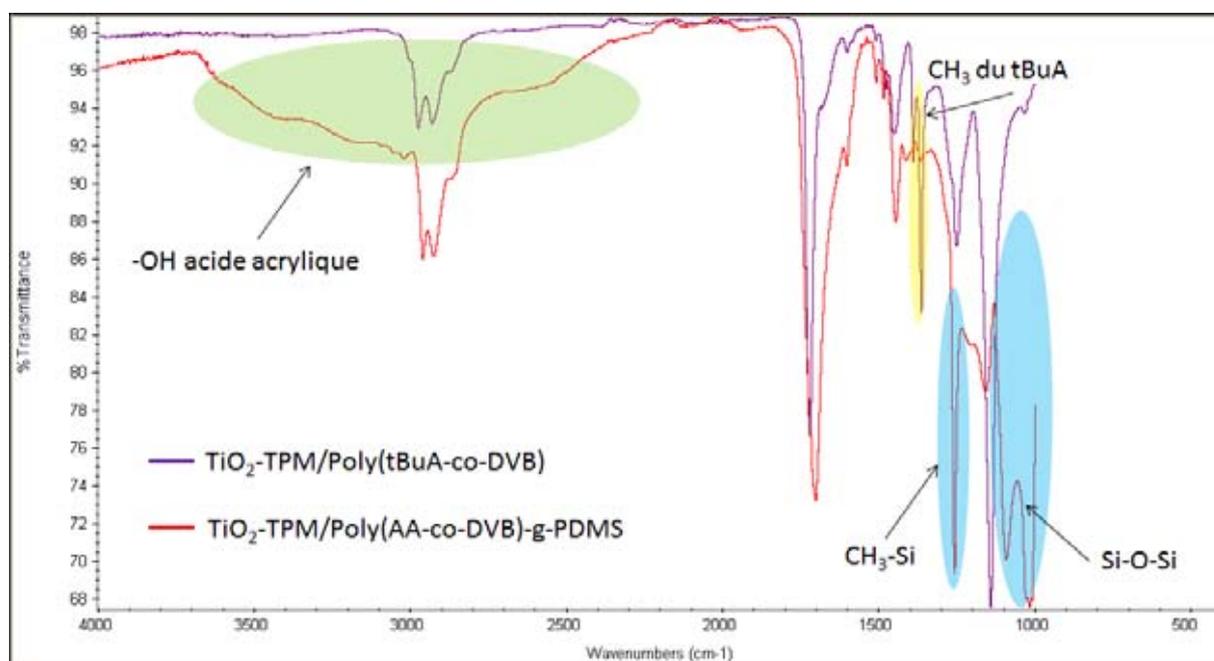
**Fig.23** Images TEM des particules a) E32, b) E33, c) E34

Une fois les particules hybrides TiO<sub>2</sub>-poly(tBuA-co-DVB) obtenues, la déprotection du poly(acrylate de tertiobutyle) en poly(acide acrylique) et la transestérification de certains motifs grâce à un PDMS terminé par un groupement hydroxyle ont été réalisées. Cette dernière réaction va permettre de greffer des chaînes hydrophobes en surface en vue de la stabilisation des particules en milieu peu polaire. On utilise l'acide trifluoroacétique (TFA) dans le THF à 60°C pendant 12h pour réaliser cette étape de passage de PtBuA à PAA.



**Fig.24** Schéma de la réaction de déprotection du tBuA et de greffage du PDMS-OH

Les particules sont ensuite lavées par cycles de centrifugation/ redispersion puis analysées par spectroscopie infrarouge. Les spectres de la figure 25 correspondant à l'état de surface des particules avant et après la déprotection/modification du poly(tBuA-co-DVB) montrent une apparition de la large bande couvrant la plage  $2500\text{ cm}^{-1}$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions  $\text{-OH}$  d'un poly(acide acrylique) ainsi que la disparition du pic à  $1380\text{ cm}^{-1}$  des  $\text{CH}_3$  du tBuA.



**Fig.25** Spectres infrarouges des particules avant et après déprotection/greffage sur motifs de PtBuA.

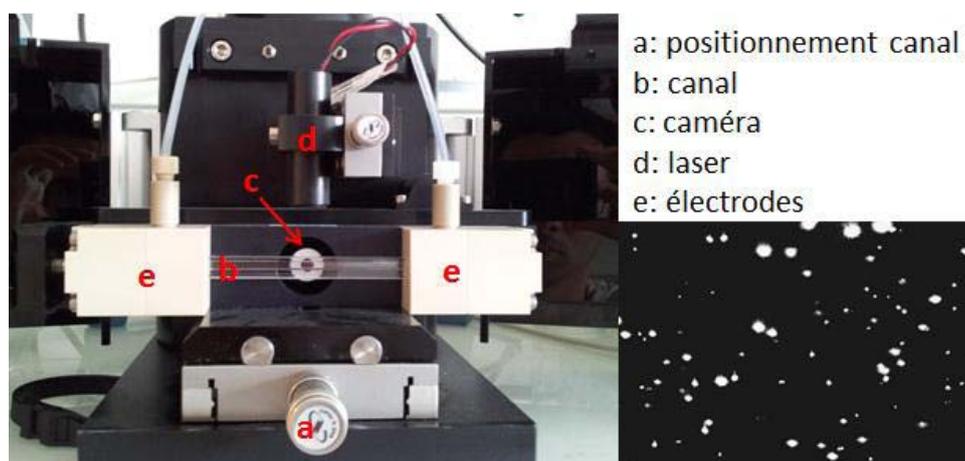
De plus les bandes du PDMS à  $1260\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  sont clairement visibles sur le spectre après greffage ce qui montre que la transestérification a bien eu lieu et que des chaînes de PDMS sont désormais en surface de la particule hybride. La bande Si-O-C formée lors de la transestérification se trouve dans la même zone que les Si-O-Si ce qui rend son attribution difficile.

Alors que les particules  $\text{TiO}_2/\text{poly}(\text{AA-co-DVB})$ , une fois introduites dans le toluène, sont impossibles à disperser convenablement, celles ayant subi le greffage forment une dispersion d'agrégats stables de taille supérieure au micron (Fig.A29 en annexe). Le projet de greffage d'autres types de chaînes hydrophobes comme des poly(iso-butylène) ou poly(acrylate de lauryle) terminés hydroxyles ainsi que l'optimisation de cette méthode sont en cours afin d'améliorer encore la dispersion de ces hybrides en milieu peu polaire. On pourra ensuite s'intéresser à la stabilité dans le temps de ce greffage, la liaison ester pouvant être sensible à des dégradations (hydrolyse par exemple).

#### 2.4. Comportement électrophorétique

Notre objectif final étant de réaliser un dispositif électrophorétique, le comportement sous champ électrique des différentes particules doit être étudié. Deux solutions techniques ont été choisies pour réaliser l'étude :

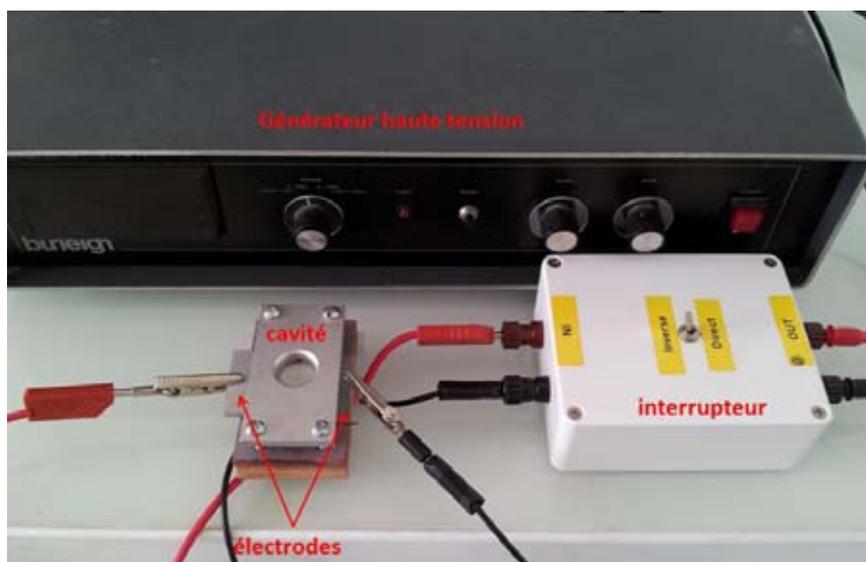
- La caractérisation par zétamétrie grâce à un appareil qui va suivre la trajectoire des particules à l'aide d'une caméra pendant l'application d'un champ électrique (voir fig. 26).



**Fig.26** a) cellule de mesure du zétamètre, b) image de particules vues par la caméra dans le canal

Le canal b (fig. 26a) contient la dispersion de particules et à ses extrémités les électrodes responsables du champ électrique. Les particules sont éclairées par un laser qui va les rendre visibles à la caméra. Ensuite le potentiel qui est appliqué aux électrodes va faire bouger les particules. La mobilité électrophorétique est calculée en fonction du déplacement subi par la particule.

- Une caractérisation macroscopique où l'on observera la réponse du dispositif à travers un changement de coloration en fonction des champs appliqués (fig. 27). La cellule électrophorétique a été dessinée pour avoir une cavité de 500 $\mu$ m entre 2 électrodes d'ITO (oxyde d'indium-étain). Un canal d'injection permet de remplir la cavité avec l'encre électrophorétique. Un interrupteur permet d'inverser le voltage facilement.



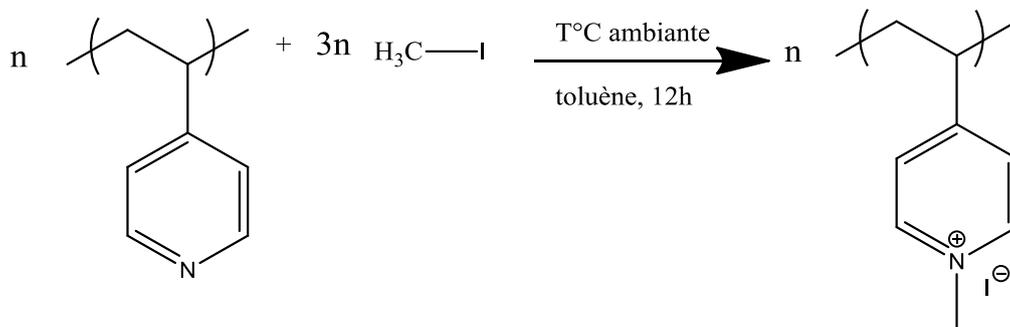
**Fig.27** dispositif « maison » EPID, pour la mesure des encres électrophorétiques

Afin de caractériser le comportement sous champ électrique de chacun des types de particules synthétisées, les mesures sont effectuées sur une catégorie de particules à la fois et non sur un mélange de positives/négatives.

#### **2.4.1. Comportement électrophorétique des particules positives**

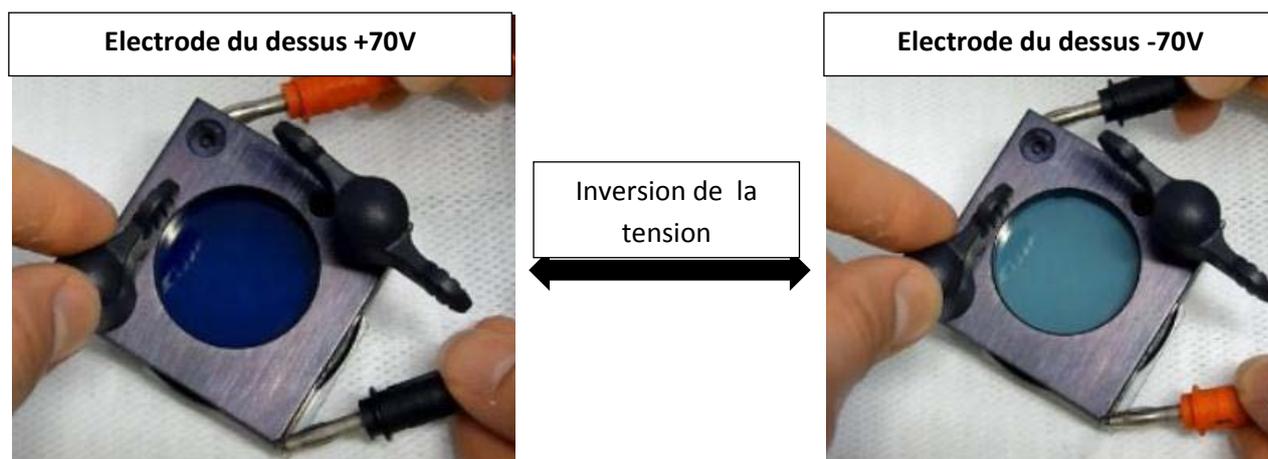
En l'absence de particules négatives, il est nécessaire de charger artificiellement la particule. La quaternisation de la P4VP à l'aide du iodométhane est une réaction quantitative et

simple à mettre en œuvre (fig.28). Les particules hybrides synthétisées n'étant pas réticulées, la quaternisation se fera dans le toluène et donc seulement sur les couches supérieures de la particule. L'inconvénient de cette « activation » artificielle est l'ajout d'ions iodure dans le milieu ainsi qu'un léger changement de teinte visible seulement sur les particules de TiO<sub>2</sub> (passage d'un blanc pur à un blanc laiteux)



**Fig.28** Réaction de quaternisation de la P4VP avec du iodométhane dans le toluène à T.A

Les particules ainsi « activées » vont être employées de deux façons différentes. Une première dispersion très diluée (<1mg/L de toluène) va être introduite dans le canal du zétamètre afin de mesurer la mobilité des particules. La seconde dispersion (50mg/mL) va être réalisée avec du toluène coloré grâce à de l'« Oil blue N » et introduite dans la cellule électrophorétique.

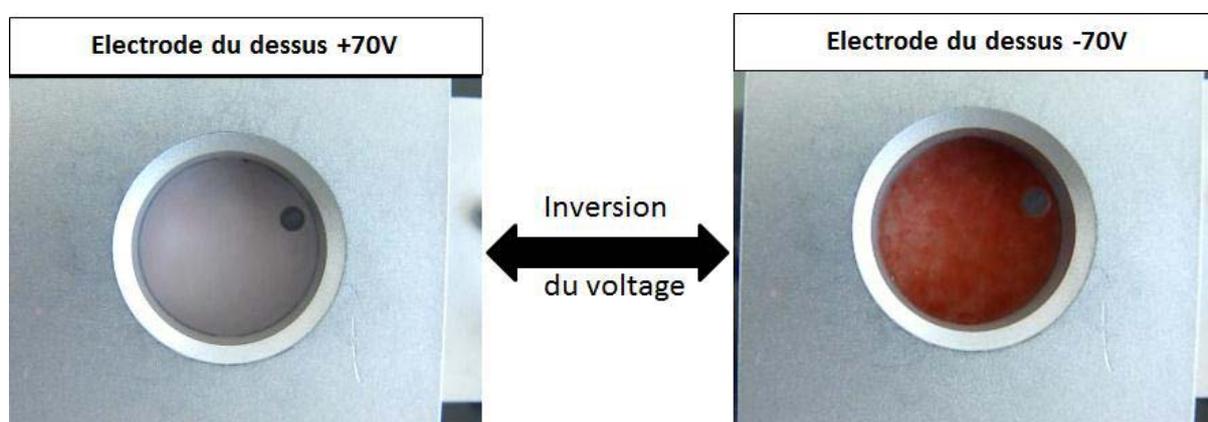


**Fig.29** Mesure de la mobilité électrophorétique en dispositif EPID.

Le changement de couleur lors du changement de polarité de l'électrode de surface est une preuve de l'activité électrophorétique des particules TiO<sub>2</sub>-P4VP. La teinte bleu clair que prend le pixel quand les particules électrophorétiques se trouvent en surface est due à

l'utilisation du colorant. En effet même si les particules sont disposées en couches juste derrière la surface de l'électrode, l'empilement maximum n'est jamais de 100% (74% de la surface pour des particules sphériques de même diamètre). Du solvant contenant les molécules de colorant parvient donc à s'intercaler en surface d'où le bleu clair au lieu du blanc attendu.

A la suite de cette mesure (fig.29), une dispersion de particules blanches positives a été mélangée à une dispersion de particules rouges neutres afin de montrer que le remplacement du colorant par des particules colorées même inertes dans le système permet d'améliorer grandement la différence entre les deux teintes observées (voir fig. 30).



**Fig.30** Système bi-particules sous champs électriques

La différence entre l'état « rouge » et l'état « blanc » est bien plus contrasté que le changement de teinte observé avec l'utilisation de colorant (fig.29) . Ici les particules rouges ne peuvent pas s'intercaler entre la couche de particules blanches et la surface d'où l'obtention d'une couleur plus pure. Dans ce système, un effet de texture a été remarqué principalement au moment de l'apparition de l'état rouge. Outre le fait qu'un seul type de particule est mobile, le déplacement de ces dernières dans une cavité aussi importante crée des instabilités fluidiques sous forme de microremous qui perturbent ponctuellement l'affichage (« effet peau de léopard »). La solution trouvée est la compartimentalisation en pixels de tailles réduites du dispositif d'affichage. Le procédé permettant de la réaliser sera décrit dans le chapitre suivant. Les résultats obtenus après pixellisation de l'afficheur montrent des couleurs plus homogènes et l'absence de cet effet de texture. La même méthode est utilisée par E-Ink grâce à ces microcapsules.

La mesure de la valeur de la mobilité des particules en milieu organique dans le zétamètre s'est révélée infructueuse. Lors de l'application de la tension aux bornes des électrodes, la caméra n'enregistre aucun mouvement des particules. Pourtant la caractérisation macroscopique de l'encre a bien montré l'existence d'une mobilité. L'hypothèse est que le mouvement des particules électrophorétiques en milieu peu polaire nécessite une valeur seuil de champ électrique pour s'amorcer. La comparaison des champs électriques des deux tests réalisés puis des données de la littérature nous montre que dans le zétamètre s'applique au maximum seulement 50V/cm alors que dans la cellule électrophorétique on est proche de 1500V/cm. Les dispositifs commerciaux ont quant à eux des valeurs de fonctionnement supérieures à 1000V/cm. Il est donc compréhensible que la mesure de la mobilité avec ce type de zétamètre soit peu adaptée pour nos caractérisations. La modification de l'appareil existant en vue d'appliquer des tensions plus importantes ou de réduire la longueur de la cavité a été longuement étudiée mais n'a pas pu être réalisée à cause de problèmes techniques liés à la fabrication du nouveau canal (étanchéité de la cellule, difficulté de modification de la cellule précédente,...) ou à la sécurité (possibilité de création d'arcs électriques avec une alimentation plus puissante).

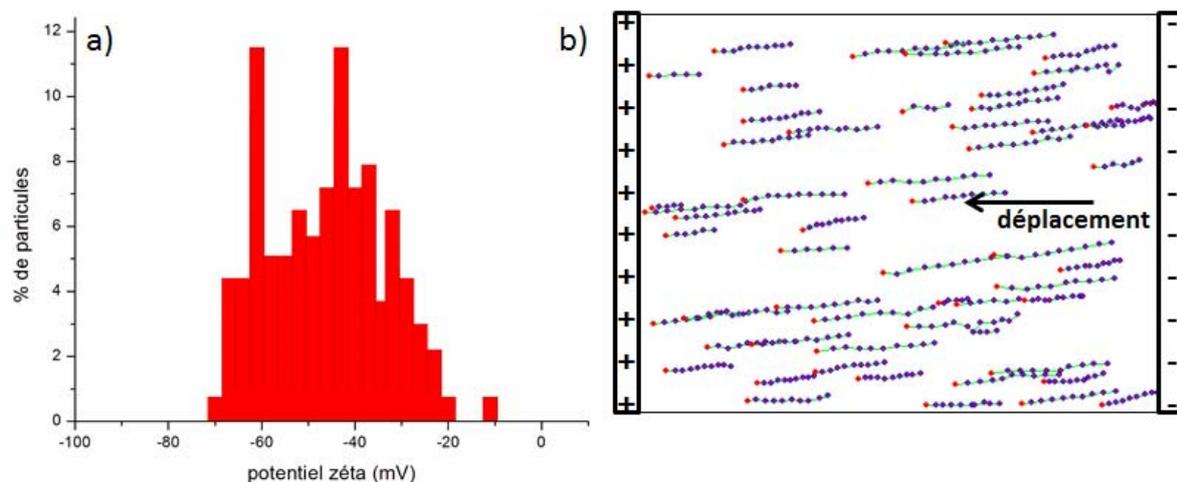
La caractérisation en cellule électrophorétique est pour l'instant notre seul moyen d'observer le comportement de nos particules. Malgré l'absence de valeur chiffrée précise, cette méthode a l'avantage d'être proche des conditions de réalisation d'un dispositif test. La mesure du temps de réponse peut être une façon d'approcher une valeur de mobilité pour les particules du système. Dans le futur, l'utilisation d'un appareil de micro-électrophorèse pourrait aussi être une option pour résoudre cette difficulté.

#### **2.4.2. Comportement des particules négatives**

Les particules négatives réalisées par polymérisation en dispersion organique sont testées de la même façon que les particules positives précédentes. La différence est l'introduction d'une base organique dans le milieu de mesure pour déprotomer les fonctions acides de surface au lieu de la réaction de quaternisation. Les différentes particules synthétisées jusqu'à récemment n'ont pas donné de signe d'activité électrophorétique ni par zétamétrie ni en cellule électrophorétique. Nous pensons que les fonctions acides que nous avons pu incorporer dans les particules hybrides lors de l'encapsulation peuvent ne pas être en

surface de la particule à cause de leur manque d'affinité pour le solvant, et vont plutôt se concentrer à proximité du pigment. Cela les rend indisponibles et ne permettrait pas l'obtention d'une mobilité électrophorétique.

En ce qui concerne les particules acides synthétisées grâce à la polymérisation en dispersion dans l'éthanol/eau, la caractérisation en zétamétrie nous indique que ces particules possèdent un potentiel zéta moyen de -45 mV (voir fig.31). Cette mesure ayant été effectuée dans l'eau sous un champ électrique de 5,3V/cm, il est clair que cette valeur va être différente lors de l'introduction de ces particules en milieu peu polaire. Néanmoins cela permet de prouver que les fonctions acides sont disponibles en surface pour favoriser dans la suite l'étude de l'échange de protons avec les particules de P4VP. La même mesure de zétamétrie dans un milieu comme le toluène n'est pour l'instant pas envisageable avant de réussir l'optimisation de l'étape de stabilisation par greffage de chaînes hydrophobes comme décrit précédemment.



**Fig.31** a) distribution des potentiels zéta sur les particules  $TiO_2$ -TPM/P(AA-co-DVB) b) trajectoires des déplacements des particules  $TiO_2$ /poly(DVB-co-PAA) sous un champ électrique de 5.3V/cm dans l'eau.

### 3. CONCLUSION

Ce chapitre présente deux nouvelles méthodes pour obtenir des particules hybrides possédant des groupements fonctionnels chargeables. La première, se basant sur les travaux en polymérisation en dispersion organique dans les milieux peu polaires, a permis d'obtenir

des particules chargeables positivement de manière très efficace et simple. L'utilisation d'un macroamorceur démarrant la polymérisation à la surface du pigment permet en une seule étape l'enrobage d'oxydes métalliques, leur assurant une grande stabilité à l'agrégation ainsi qu'une diminution de leur densité. Plusieurs morphologies ont pu être obtenues en jouant sur les affinités entre le polymère et la surface du pigment ainsi que sur sa taille. L'évolution de la quantité de polymère enrobée a pu être quantifiée ainsi que son accroissement en fonction de la granulométrie de particules inorganiques. Finalement plusieurs encres colorées positives ont été obtenues et la possibilité de les obtenir sans difficulté en grande quantité (Scale-Up : passage de 100 mL d'encre à 1L) a été démontrée.

La synthèse de particules chargeables négativement a rencontré plus de difficultés lors de sa mise en place en milieu apolaire, notamment à cause d'un manque d'adhésion entre les particules formées et le pigment. La modification de ce dernier a permis d'effectuer l'encapsulation avec plus de succès et des poly(méthacrylate de méthyle)s copolymérisés ou non, avec de l'acide acrylique ont été incorporés à des taux suffisants autour du  $\text{TiO}_2$ . Néanmoins les tailles de particules restent élevées pour le moment et des expériences sont en cours (notamment la synthèse de nouveaux macroamorceurs, annexe fig. A31, A32 et A33) pour arriver à des particules semblables à celles avec le P4VP. Une deuxième voie de synthèse a permis d'obtenir ces particules en effectuant la synthèse dans un milieu plus polaire. Le greffage d'espèces permettant leur passage en milieu apolaire est prometteur et devrait aboutir à des particules électrophorétiques mieux définies.

La mesure de la mobilité électrophorétique de toutes ces particules a montré que les méthodes dont nous disposons ne sont pas toujours adaptées pour quantifier le mouvement de ces objets sous champ électrique. Néanmoins l'observation a permis de déterminer que les particules chargeables positivement possèdent une mobilité apparente suffisante pour être utilisées dans les dispositifs électrophorétiques. Un des types de particules chargeables négativement montre aussi d'importantes charges de surface. Ce dernier point est important en vue du passage dans le milieu électrophorétique. Une démonstration d'un système bi-particules a aussi été réalisée montrant bien que les couleurs obtenues avec deux types de particules sont assez contrastées pour que l'encre préparée puisse être utilisée dans un dispositif EPID.

## Références

1. A. P. Philipse and A. Vrij, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, **128**, 121-136.
2. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **197**, 293-308.
3. M. Werts, M. Badila, C. Brochon, A. Hébraud and G. Hadziioannou, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 1292-1298.
4. Y.-Y. Yu, C.-Y. Chen and W.-C. Chen, *Polymer*, 2003, **44**, 593-601.
5. M. Abboud, M. Turner, E. Duguet and M. Fontanille, *Journal of Materials Chemistry*, 1997, **7**, 1527-1532.
6. M. Badila, in *Synthesis and characterization of electrophoretic particles for electronic inks*, Strasbourg, 2010.
7. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, **26**, 62-69.
8. J. Besson and N. Billon, *Matériaux pour l'ingénieur*, Gourgues-Lorenzon, A-F. ,Haudin, J-M., 2006.
9. B. Cantor, *Philosophical Transaction of the Royal Society A*, 2003, **301**, 409-417.
10. D. Nguyen, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami and E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 9392-9400.
11. D. Nguyen, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami and S. Ravaine, *Langmuir*, 2010, **26**, 6086-6090.
12. J. Y. Lee, J. H. Sung, I. B. Jang, B. J. Park and H. J. Choi, *Synthetic Metals*, 2005, **153**, 221-224.
13. B. J. Park, J. Y. Lee, J. H. Sung and H. J. Choi, *Current Applied Physics*, 2006, **6**, 632-635.
14. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **210**, 281-289.

## Partie expérimentale

### Produits chimiques :

Le styrène ( $\geq 99\%$ ), l'acrylate de lauryle (technical grade 90%) , l'acrylate de 2-éthylhexyle (98%), l'acrylate de tertibutyle (98%), le méthacrylate de méthyle (99%), la 4-vinylpyridine (95%) et le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (98%) sont achetés chez Sigma-Aldrich et purifiés par distillation sous pression réduite sur  $\text{CaH}_2$ . L'acide trifluoroacétique (99%), la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le PDMS ( $M_n=4670\text{g/mol}$ ) sont achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés en l'état. Le  $\text{TiO}_2$  nous est offert par cristal global et est utilisé en l'état. Le rouge 110M, le jaune 920M, les pigments de référence 45710, 10060, 45750, 44100, 43500, 56350, 56100, 56150 sont achetés chez Kremer pigmente et sont utilisés en l'état. Le  $\text{TiO}_2$  (20nm), le bleu de cobalt (15 nm) et la magnétite (20 nm) sont achetés chez Sigma-Aldrich et sont utilisés tels quels. Le SPAN 80 est acheté chez TCI Europe et est utilisé sans autres purifications. Le blocbuilder est gracieusement offert par Arkema et est utilisé sans purifications supplémentaires. Le toluène, le THF (qualité chromasolv) sont purifiés à travers un appareil de purification de solvant SPS-800 équipé de colonne MB-KOL-M. L'octane, l'éthanol, l'éthanol absolu et le méthanol sont utilisés en l'état.

### Matériel :

- Les analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont réalisées avec un appareil de type vasco-2 de la marque Cordouan équipé d'un laser de longueur d'onde 658nm. Les concentrations des solutions introduites sont égales à 1mg/ml et la mesure est effectuée à 25°C. L'algorithme utilisé pour le traitement des données est celui de Padé-Laplace pour les échantillons possédant des distributions multimodales de taille des particules et Contin pour ceux monodisperses.
- L'analyse par microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée avec un microscope HITACHI-7650 sur des grilles de type « S162 Formvar/carbon 200 Mesh Cu » de la marque Agar Scientific.

- L'analyse thermogravimétrique (TGA) est réalisée avec un appareil Q500 de chez TA instrument. Le gaz sélectionné pendant l'analyse est l'azote. Le programme de température utilisé est une rampe de montée en température de 20°C à 600°C à une vitesse de 10°C/min. Pour des particules inorganiques la température maximale de la rampe a pu être élevée à 900°C. Le logiciel utilisé pour traiter les données est TA analysis.
- La spectroscopie infrarouge est effectuée dans un Bruker Tensor 27. Le mode d'analyse ATR est utilisé. La poudre à analyser est pressée sur le diamant puis, le spectre est enregistré de 500cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup> grâce au logiciel OMNIC.
- La centrifugation des particules est réalisée dans une centrifugeuse Megafuge 16 de marque ThermoScientific dans des tubes de polypropylène de 50ml ou 20ml.
- La microscopie optique est réalisée avec un microscope NIKON Optiphot-88 équipé d'objectifs NIKON compatibles X20, X10 et X2,5 et d'une caméra NIKON digital-sight. Les images sont traitées par le logiciel NIS-element.
- La sonde à ultrasons utilisée est une Vibracell 75043 de 750W avec un diamètre d'embout de 13 mm. Elle est programmable pour délivrer des ultrasons en pulsation ou en continue. La mesure du potentiel zeta est effectuée avec un Zétamètre de la marque CAD en mode de mesure en milieu organique. La différence de tension aux bornes des électrodes est de 250V et leur écartement 5 cm.

### **Synthèse poly(4VP) en dispersion organique en présence de SPAN 80**

Dans un ballon monocol de 100ml muni d'une sortie d'azote, 0.2g d'AIBN, et 5g de 4VP sont ajoutés à 30 ml de toluène. L'ensemble est dégazé par des cycles vide/argon, puis chauffé à 60°C sous agitation magnétique à 750 rpm pendant 12h. Le milieu réactionnel est ensuite laissé refroidir à température ambiante.

### **Greffage n°1 de (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate sur TiO<sub>2</sub>**

10g de TiO<sub>2</sub> sont ajoutés à 200ml de toluène dans un ballon bicol possédant une sortie azote et un condenseur relié à un bulleur. Après avoir dispersé le TiO<sub>2</sub> sous ultrasons pendant 15 min, le milieu réactionnel est mis sous agitation magnétique à 750 rpm et 1 ml de TPM est ajouté. Puis la dispersion est chauffée à reflux pendant 15h. Le milieu est laissé à refroidir à température ambiante, puis les particules sont lavées par des cycles de

centrifugation/redispersion (1500 rpm pendant 10 min) dans le toluène. Finalement les particules sont séchées sous vide à 50°C à l'étuve pendant 12h.

### **Greffage n°2 de (triméthoxysilyl)propyl méthacrylate sur TiO<sub>2</sub>**

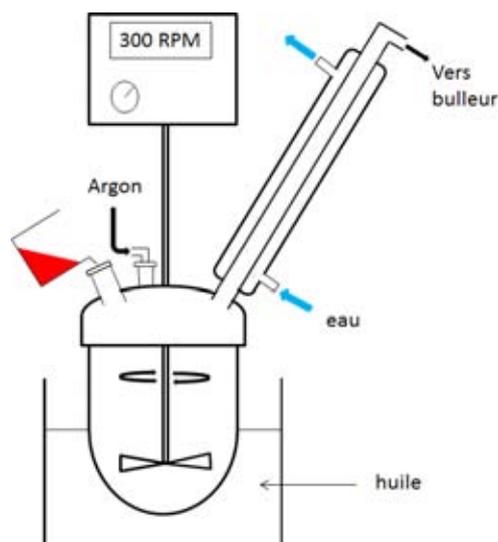
12g de TiO<sub>2</sub> sont ajoutés à 250ml d'éthanol dans un ballon monocol de 500ml et ultrasoniqués pendant 60 min. La dispersion est ensuite mise sous agitation magnétique à 750 rpm puis 9 ml d'ammoniaque et 1.9 ml de TPM sont ajoutés. Le milieu réactionnel sous agitation est chauffé à 50°C pendant 24h puis laissé refroidir à température ambiante. Le TiO<sub>2</sub> modifié est ensuite lavé par des cycles de centrifugation/redispersion (3000 rpm pendant 15 min) dans l'éthanol. Finalement les particules sont séchées sous vide à 50°C à l'étuve pendant 12h.

### **Dépôt d'une couche de silice autour de TiO<sub>2</sub>**

3g de TiO<sub>2</sub> et 30ml d'ammoniaque à 28% sont ajoutés à 450ml d'un mélange éthanol absolu/ eau (9:1 V/V) dans un ballon monocol de 500ml muni d'un septum. L'ensemble est mis sous ultrasons pendant 1h jusqu'à ce que la totalité du TiO<sub>2</sub> soit dispersé. Toujours en présence des ultrasons, 1.7ml de TEOS est ajouté goutte à goutte au système. La réaction est ensuite laissée à 30°C sous ultrasons pendant 2h. Les particules sont ensuite lavées par des cycles de centrifugation/redispersion (3000 rpm pendant 15 min) dans l'éthanol. Enfin elles sont mises à sécher à 60°C sous vide en étuve pendant 12h.

### **Encapsulation de pigment par polymérisation en milieu organique peu polaire**

3g de pigment et Xg de SPAN 80 sont ajoutés à 100 ml de solvant (toluène ou octane) dans un flacon de 120ml et mis dans un bain à ultrasons pendant 30 min. Puis une sonde à ultrasons est plongée dans la dispersion et des pulsations de 2s avec 2s de pause à 55% de puissance sont effectuées pendant 4 min. Durant le même temps, un réacteur à pâles mécaniques (voir schéma ci-dessous) est mis sous flux d'argon et chauffé à 80°C par un bain d'huile.



*Schéma du réacteur pour l'encapsulation par polymérisation en dispersion organique*

La dispersion précédemment citée est ensuite rapidement versée dans le réacteur sous une agitation de 300rpm, puis  $Y$ g de monomère ainsi qu'une solution de  $Z$ g de macroamorceur dissous dans 5 ml de solvant sont ajoutés au milieu. La polymérisation est ensuite conduite à  $120^{\circ}\text{C}$  sous léger flux d'argon pendant 12h. Les particules sont récupérées et lavées par des cycles de centrifugation/redispersion (3000 rpm pendant 15 min) dans le solvant de départ.

#### **PR9 : Encapsulation de pigment par polymérisation en milieu polaire**

0.5g de  $\text{TiO}_2$  et 0.5g de PVP K90 sont ajoutés à 50 ml d'un mélange éthanol/eau (85/15, v/v) dans un ballon monocol avec une sortie azote. Le milieu réactionnel est agité pendant 20 min magnétiquement à 750rpm puis ultrasoniquer au bain à ultrasons pendant 15 min. Ensuite les monomères choisis sont ajoutés ainsi que 0.2g d'AIBN. La polymérisation est conduite à  $65^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère inerte pendant 12h. Les particules obtenues sont lavées par des cycles de centrifugation/redispersion (3000 rpm pendant 15 min) dans le solvant de départ.

#### **PR10 : déprotection et greffage du tert-butyl acrylate à la surface de particules hybrides**

1g de particules réticulées P(DVB-co-tBuA) sont dispersées dans 50 ml de THF en présence d'1ml de TFA et d'1g de PDMS terminé hydroxyle ( $M_n=4670$  g/mol). Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à  $60^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère inerte pendant 12h. Les particules sont ensuite lavées au THF par des cycles de centrifugation/redispersion (3000 rpm pendant 15 min).

---

---

Chapitre 4 : Réalisation d'un  
dispositif électrophorétique et  
innovations vers l'affichage couleur

---

---



## **SOMMAIRE CHAPITRE 4**

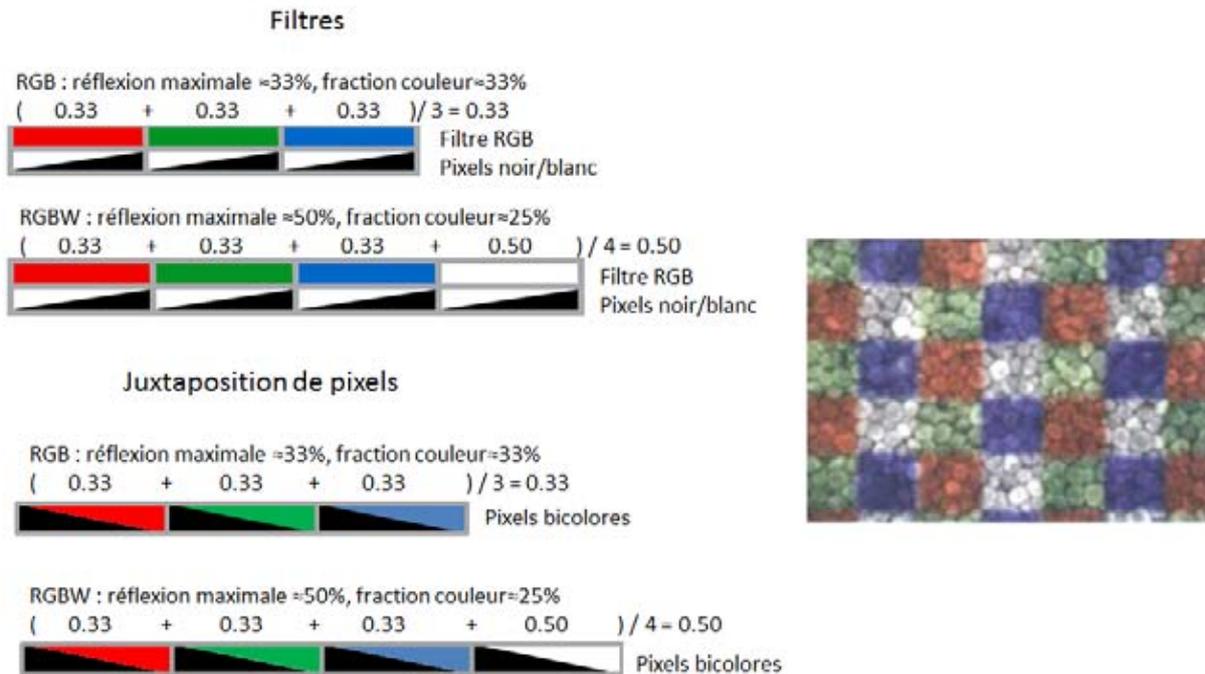
<b>1. VERS DES AFFICHEURS EPID COULEUR A HAUT CONTRASTE</b>	<b>122</b>
<b>1.1. Contexte et concept de l'innovation</b>	<b>122</b>
<b>1.2. Réalisation de l'encre multi-couleur</b>	<b>125</b>
1.2.1. Synthèse de ferrofluide	126
1.2.2. Synthèse de latex magnétique	128
1.2.3. Réalisation de pigments magnétiques	130
<b>1.3. Conclusion</b>	<b>131</b>
<b>2. REALISATION D'UN DISPOSITIF EPID</b>	<b>132</b>
<b>2.1. Microcellules à base de résine SU-8</b>	<b>133</b>
2.1.1. Fabrication des microcellules	133
2.1.2. Remplissage de la cellule électrophorétique	135
2.1.3. Mesures optiques avec polarisation plein champ	136
<b>2.2. Matrices de TFT pour la commande de l'affichage</b>	<b>139</b>
2.2.1. TFT à base de silicium microcristallin sur verre et substrat souple	139
2.2.2. Fonctionnement matriciel : problématique de l'intermétallisation	141
<b>2.3. Réalisation d'un dispositif complet</b>	<b>143</b>
<b>3. CONCLUSION</b>	<b>144</b>

Dans ce chapitre, nous allons aborder les écrans EPID du point de vue du dispositif et des innovations pouvant lui être ajoutées. Dans une première partie la question de la couleur dans les dispositifs électrophorétiques sera abordée, ainsi que la comparaison entre l'innovation que nous proposons et ce qui existe déjà. Les premiers résultats sur la synthèse de nouvelles encres électrophorétiques pouvant répondre à ce besoin d'affichage en couleur seront ensuite présentés. Dans un deuxième temps, la partie dispositif électronique de l'afficheur EPID sera étudiée. Les résultats concernant la production d'un démonstrateur en collaboration avec la laboratoire IETR seront décrits ainsi que les développements en cours.

## **1. Vers des afficheurs EPID couleur à haut contraste**

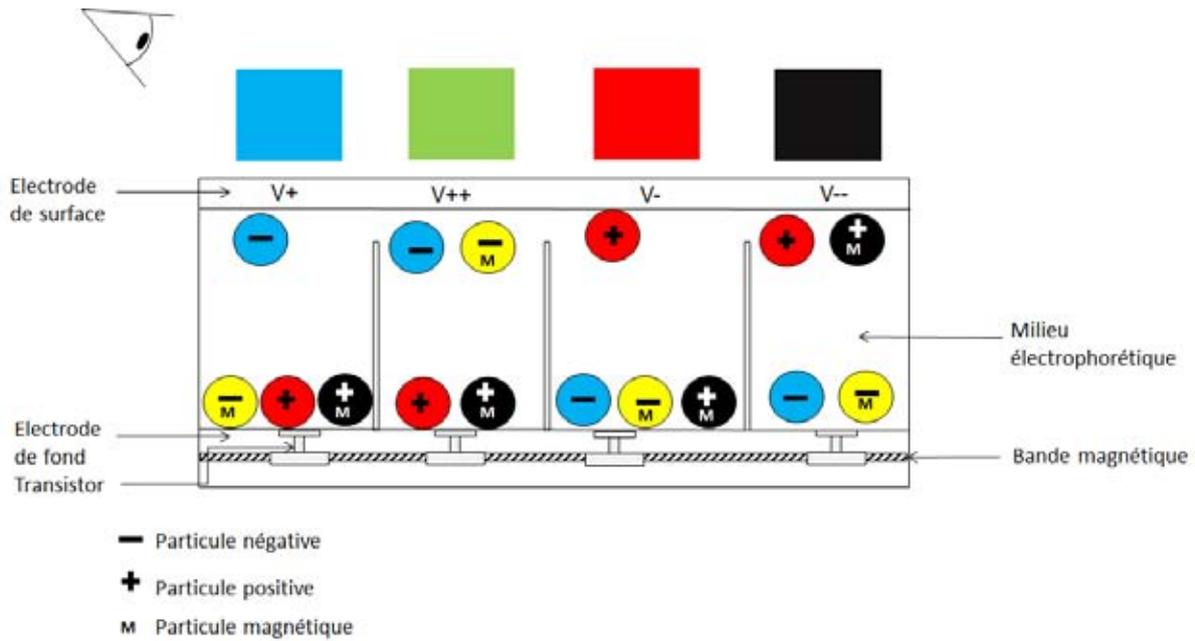
### **1.1. Contexte et concept de l'innovation**

Nous avons vu à travers l'état de l'art que les afficheurs EPID commercialement disponibles à l'heure actuelle ne sont que monochromes (noir en blanc). Quelques prototypes couleur ont été néanmoins présentés (technologie Triton E-Ink, ...) mais ces dispositifs ne présentent pas de bon contraste à cause de la méthode utilisée pour afficher la couleur. Celle-ci s'appuie sur la juxtaposition de pixels bicolores de différentes couleurs ou sur l'utilisation de filtres colorés<sup>1-3</sup> (voir figure 1). Dans le meilleur des cas 66% du contraste est perdu quand il s'agit d'afficher une des trois couleurs seulement. De plus l'utilisation de filtres diminue encore la réflectivité des afficheurs EPIDs à cause de l'absorption partielle de la lumière lors de son passage à travers la couche teintée. L'image et les couleurs vues sur un dispositif EPID dépendant directement de la quantité de lumière réfléchi sur sa surface, des tentatives pour améliorer le rendu global de ces écrans à l'aide de l'installation d'un rétroéclairage dans l'afficheur sont actuellement en cours au niveau industriel. Néanmoins même si il est indéniable que la couleur affichée par l'écran apparaît plus vive, cela entraîne une hausse importante de la consommation électrique du dispositif et va donc à l'encontre de l'objectif d'afficheurs ultra-basse consommation.



**Fig.1** Technologies actuelles utilisées pour l'affichage couleur dans les dispositifs de type EPID.

En l'absence de solution vraiment satisfaisante, la recherche d'une encre capable d'afficher les trois couleurs RGB ou CMY (acronymes pour désigner respectivement le système de synthèse additive «Rouge Vert Bleu » qui se base sur les trois couleurs primaires et le système de synthèse soustractive « Cyan Magenta Yellow ») plus le noir ou le blanc, reste un défi à relever afin de réaliser des dispositifs innovants en couleur. Dans ce contexte, les travaux de Hiji sont très intéressants puisqu'ils présentent un dispositif basé sur une encre CMY contenant des particules de charges différentes<sup>4</sup>. En ce qui nous concerne, nous avons récemment mis au point un procédé à base de particules magnéto-électrophorétiques (demande de brevet déposé). L'invention a pour objet une encre électrophorétique polychrome, comprenant au moins quatre types de particules dispersées dans un milieu organique apolaire. Chaque type de particule renferme un pigment d'une couleur qui lui est associée, possède une charge électrostatique positive ou négative, et présente ou non une propriété magnétique. Ainsi chaque particule peut migrer de manière prédéterminée sous l'action combinée d'une force électrostatique et d'une force de rappel magnétique (voir fig.2).



**Fig.2** Schéma d'un dispositif contenant une encre électrophorétique multicolore.

Ainsi, en mélangeant des particules ayant des pigments de couleurs différentes, chaque particule d'une couleur présentant une caractéristique magnétique et électrostatique qui lui est propre, il devient possible de faire migrer une ou plusieurs de ces particules dans l'encre, selon la force magnétique et la force électrostatique qui leur est appliquée au niveau de chaque pixel. Selon leur migration, les particules de couleur se superposent, si bien qu'elles permettent ainsi d'afficher une information polychromique.

De préférence l'encre comporte au moins deux types de particules à cœur magnétique et deux types de particules amagnétiques. Les deux types de particules à cœur magnétique sont en outre chargés électrostatiquement respectivement positivement et négativement. De même, les deux types de particules amagnétiques sont également chargés électrostatiquement respectivement positivement et négativement.

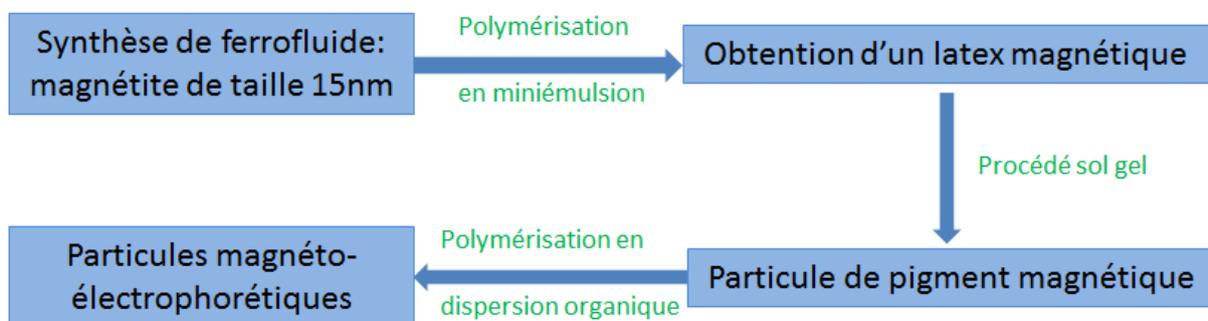
Ainsi, pour faire migrer une particule amagnétique par exemple vers l'une ou l'autre des électrodes d'un afficheur électrophorétique, il faut appliquer une tension positive ou négative aux bornes des électrodes, selon sa charge électrostatique. On notera la tension appliquée V+ ou V-. Pour faire migrer une particule magnétique il faudra aussi appliquer, aux bornes des électrodes, une tension positive ou négative selon sa charge, mais cette tension doit être supérieure à celle appliquée pour déplacer une particule amagnétique

puisqu'elle doit, en outre, vaincre une force de rappel magnétique supplémentaire appliquée sur la particule. On notera la tension appliquée pour faire migrer une telle particule magnétique,  $V_{++}$  ou  $V_{--}$ .

Les deux types de particules à cœur magnétique sont chacun associé à une couleur. Chaque cœur magnétique est recouvert par le pigment qui lui est associé, puis encapsulé dans un polymère fonctionnel chargeable électrostatiquement respectivement positivement et négativement. De même, chaque type de particules amagnétiques est associé à une couleur. Le pigment choisi pour un type de particule amagnétique est encapsulé dans un polymère fonctionnel chargeable électrostatiquement respectivement positivement et négativement. Le choix des couleurs est fait de sorte à pouvoir afficher le système CMY, RVB plus le noir ou le blanc.

### **1.2. Réalisation de l'encre multi-couleur**

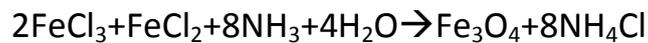
Nous avons vu dans le chapitre précédent la synthèse de particules électrophorétiques non magnétiques par plusieurs méthodes. Comme nous avons démontré que ces encapsulations fonctionnent indifféremment sur toute les natures d'oxydes métalliques (voir tableau 4 p.95), l'obtention des couleurs désirées pour les différents types de particules dont nous avons besoin n'est pas un obstacle. Le vrai défi est dans la synthèse des particules pouvant réagir aux deux stimuli indépendants, magnétique et électrique. Leur production va se dérouler en plusieurs étapes comprenant entre autres l'incorporation d'un cœur d'oxyde ayant des propriétés d'aimantation et d'un pigment coloré chargé de donner la couleur voulue, puis l'enrobage par un polymère chargeable.



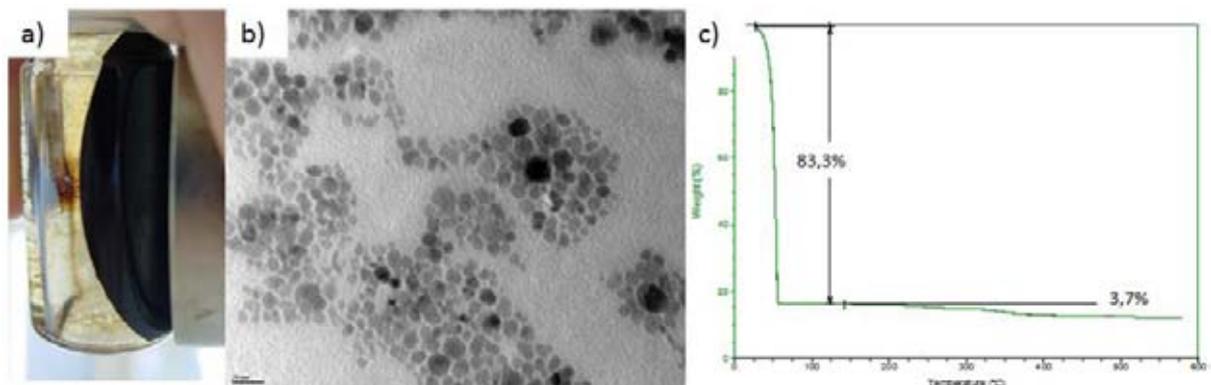
**Fig.3** Etapes de synthèse d'une particule magnéto-électrophorétique

### **1.2.1. Synthèse de ferrofluide**

Un ferrofluide est une dispersion colloïdale de nanoparticules superparamagnétiques dans l'eau ou un solvant. Ces particules sont souvent des oxydes de fer comme la magnétite ou la maghémite. Un ferrofluide réagit lors de l'application du champ magnétique et, selon sa concentration ou la teneur du champ magnétique, peut adopter des formes variables qui disparaissent quand on supprime ce dernier. Il peut être synthétisé par plusieurs méthodes dont le procédé Massart que nous allons appliquer ici. Il s'agit d'une co-précipitation d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en présence d'une base comme l'ammoniaque (protocole en annexe) :



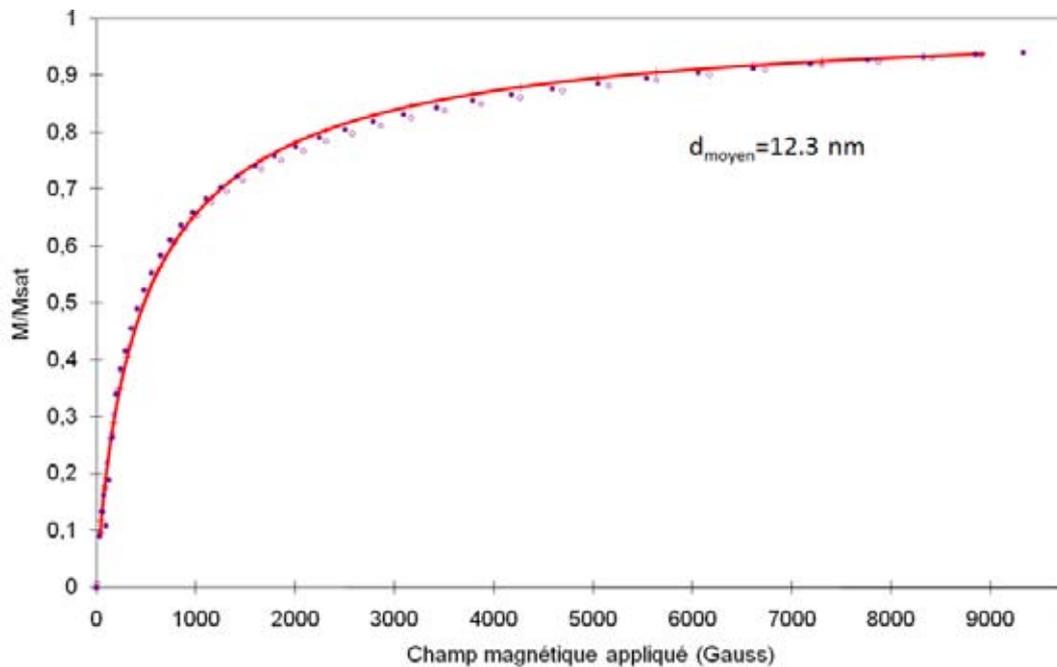
Une fois les nanoparticules de magnétite synthétisées, un enrobage par de l'acide oléique est effectué afin de rendre celles-ci stables dans les milieux organiques. La forme déprotonée de l'acide oléique est utilisée lors de cette étape car elle a plus de facilité à venir se lier en surface des oxydes de fer. Cette modification de surface nous permet finalement d'obtenir un ferrofluide organique dans le cyclohexane ou l'octane que nous avons caractérisé par imagerie TEM, par magnétométrie (VSM) et par analyse thermogravimétrique (ATG) pour avoir ses caractéristiques (fig.4 et fig.5).



**Fig.4** a) ferrofluide en présence d'un aimant, b) image TEM des grains de magnétite du ferrofluide, c) TGA du ferrofluide sous azote

La dispersion de magnétite réalisée réagit bien à l'application d'un champ magnétique (voir fig.5) et montre des particules de taille inférieure à 20 nm. L'absence de forme particulière (pics suivant les lignes de champ magnétique par exemple) à la surface du ferrofluide vient du fait qu'il est trop peu concentré (20% en poids). L'analyse VSM (Vibrating Sample

Magnetometer) va permettre de caractériser le comportement du ferrofluide sous champ magnétique ainsi que la taille des grains de magnétite dans ce dernier (à condition de connaître sa concentration). Cela va nous permettre de regarder si le comportement des particules magnétiques est bien superparamagnétique comme attendu. La mesure VSM est réalisée en faisant osciller l'échantillon entre les bobines de mesure de l'appareil tout en lui appliquant un champ magnétique de direction connue (parallèle au déplacement de l'échantillon). Une force électromotrice induite est mesurée et son intensité est proportionnelle à l'aimantation  $M$  de l'échantillon. La figure 5 présente la courbe d'aimantation normalisée par la valeur d'aimantation à saturation  $M_{\text{sat}}$  du ferrofluide en fonction du champ magnétique appliqué.



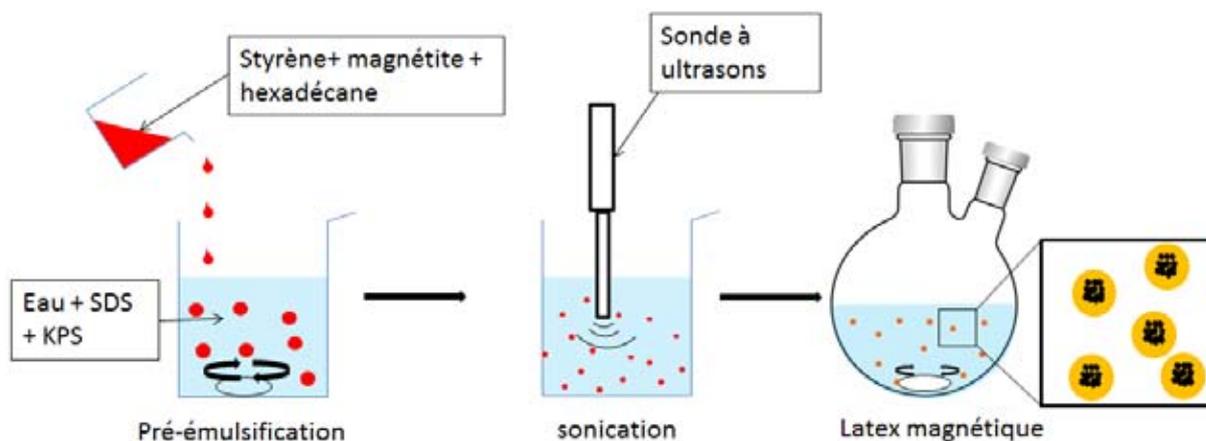
**Fig.5** Courbe d'aimantation par analyse VSM

La courbe présente une forme classique pour ce genre de ferrofluide et donne un diamètre caractéristique de ce qu'on peut attendre d'une synthèse de ferrofluide par procédé Massart. Le fait que l'aimantation tombe à zéro quand le champ magnétique est inexistant valide la présence d'un comportement superparamagnétique se traduisant par l'absence

d'aimantation rémanente (cycle montée/descente en aimantation) et donc d'hystérésis sur la courbe.

### **1.2.2. Synthèse de latex magnétique**

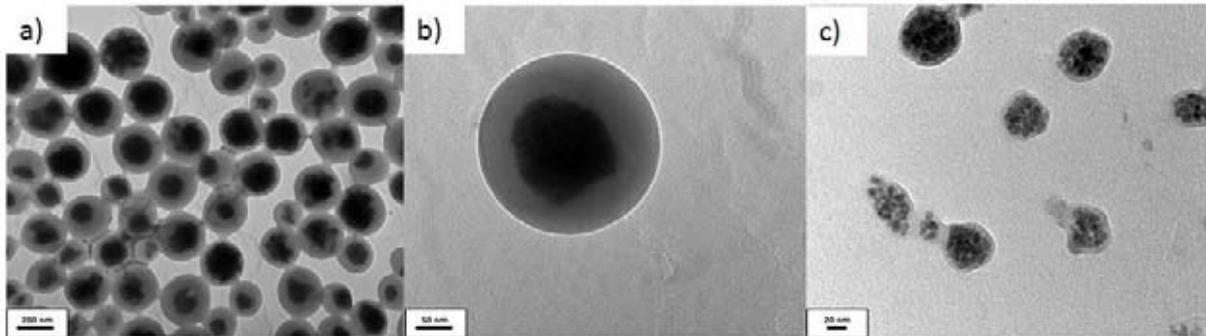
Les grains de magnétite vont ensuite être incorporés dans un latex qui sera synthétisé selon une technique de polymérisation en milieu hétérogène. De nombreux auteurs ont développé et continuent de travailler sur la synthèse de latex magnétiques compte tenu de leurs nombreuses applications<sup>5-7</sup>. En effet ceux-ci sont abondamment utilisés dans le domaine de la recherche biomédicale pour la capture de molécules biologiques, comme agent de contraste IRM ou encore dans les thérapies anti-cancéreuses (guidage des agents anticancéreux par champs magnétiques, utilisation des phénomènes d'hyperthermie). Les voies de synthèse de ces particules magnétiques sont nombreuses car presque toutes les techniques de la polymérisation en milieu hétérogène ont été décrites comme pouvant permettre d'obtenir ces objets. Dans notre cas la polymérisation en miniémulsion de styrène en présence de la magnétite a été choisie (protocole en partie expérimentale du chapitre 4).



**Fig.6** Schéma de la préparation d'un latex magnétique magnétite/polystyrène par miniémulsion

Le latex récupéré à la fin de la réaction est purifié par centrifugation pour éliminer le monomère résiduel puis décanté magnétiquement pour éliminer les quelques particules de polymère sans magnétite. L'analyse thermogravimétrique nous indique que le contenu en magnétite du latex magnétique synthétisé est de 40% massique (fig.A34 en annexe). Les

particules ont ensuite été observées par TEM afin de caractériser leur morphologie. La figure 7 nous montre que les nanocomposites synthétisés sont uniformes en terme de taille (DLS en Fig. A35 en annexe) et parfaitement sphériques. L'image b) permet de voir que la magnétite se concentre au cœur de la particule et reste sous forme de petits grains.



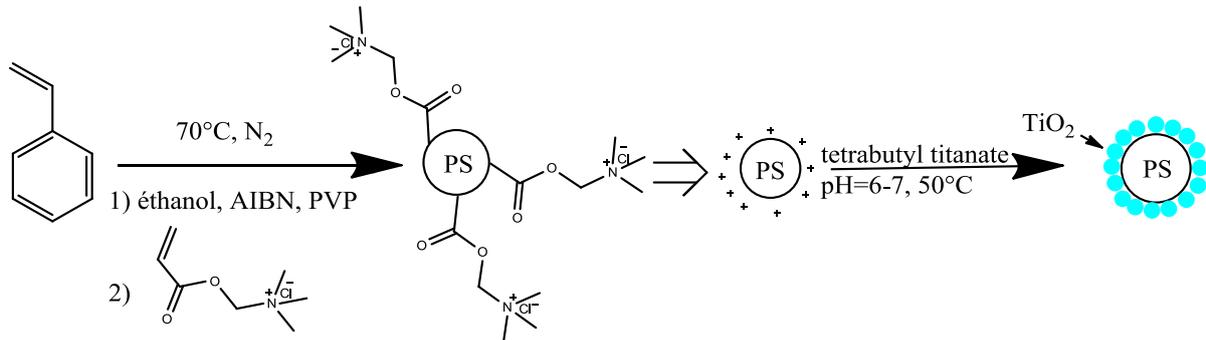
**Fig.7** Image TEM a) du latex magnétique fait par miniémulsion, b) d'un cœur-écorce magnétite/PS, c) de clusters encapsulés dans du PS

Notre synthèse ne nous a pas permis d'obtenir des particules magnétiques ayant exactement la même quantité de magnétite à l'intérieur. La dispersion de la magnétite dans la phase composée de styrène avant l'étape de pré-émulsification doit être non homogène. Utiliser la méthode décrite par Montagne<sup>8</sup> et Ramirez<sup>9</sup> qui consiste à garder cette dernière sous forme de ferrofluide et d'ajouter les monomères ensuite pourrait nous permettre d'améliorer ce point.

Certains auteurs forment au préalable d'un côté des clusters de magnétite stabilisés par du dodécyle sulfate de sodium (SDS) et de l'autre une miniémulsion de styrène (ou MMA) avant de mélanger les deux et d'entamer la polymérisation<sup>10</sup>. Les particules que nous avons obtenues par cette méthode sont de forme moins régulière et moins bien définies. C'est pourquoi même si dans les deux synthèses que nous avons essayées, les latex synthétisés répondent aux champs magnétiques appliqués et paraissent avoir des caractéristiques suffisantes pour être utilisés dans la suite de la synthèse, nous préférons utiliser les particules bien sphériques préparées par la première technique de miniémulsion qui consiste à recouvrir d'une couche de matériaux inorganiques ces particules.

### 1.2.3. Réalisation de pigments magnétiques

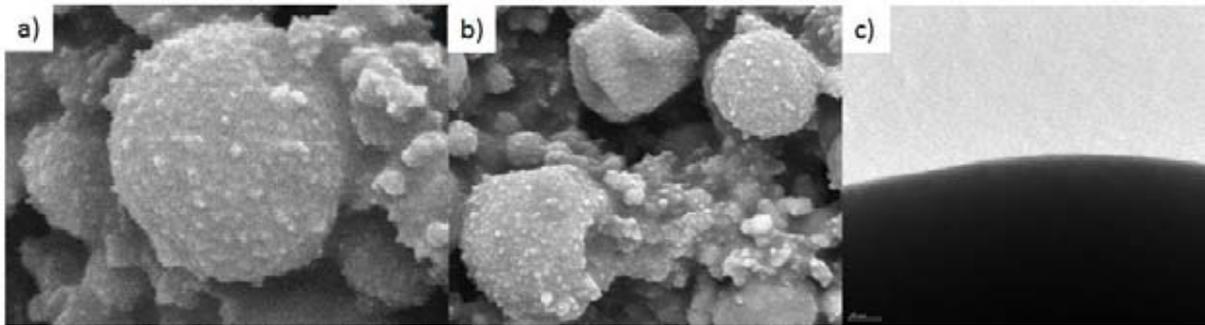
Les procédés sol-gel permettent de précipiter des particules d'oxydes métalliques sur des particules préexistantes. L'utilisation de précurseurs solubles dans le milieu dispersé comme le tetrabutyl titanate ou le TEOS qui vont être hydrolysés lentement pour former des nanoparticules précipitant sur le latex est la méthode classique pour ce type de synthèse (fig.8).



**Fig.8** Synthèse de particules cœur-écorce PS/TiO<sub>2</sub> par un procédé sol- gel

Quelques essais ont été réalisés avec succès pour former soit une couche de TiO<sub>2</sub><sup>11</sup>, soit une couche de CdS<sup>12</sup> autour de particules de polystyrène. Les microscopies à balayage (MEB) et à transmission nous permettent de confirmer la présence de l'oxyde en surface du latex de polystyrène (fig.9). Les particules, très lisses au départ, deviennent rugueuses. De plus, dans le cas du CdS la couleur des particules tend vers le jaune.

L'utilisation des latex magnétiques précédemment synthétisés ne nous a pas encore permis d'obtenir des pigments magnétiques. Le protocole que nous avons utilisé nécessite la présence en surface de fonctions cationiques pour attirer par interaction électrostatique les grains de TiO<sub>2</sub>. Or lors de l'introduction du réactif cationique, le chlorure de 2-(méthacryloyloxy)éthyltriméthylammonium, un phénomène de floculation apparaît dû à l'interaction avec le tensioactif anionique stabilisant les particules.



**Fig.9** Images MEB a) Coeur-écorce PS/TiO<sub>2</sub> b) Coeur écorce PS/TiO<sub>2</sub>, c) image TEM d'un core Shell PS/CdS

Des essais pour remplacer le SDS par des tensioactifs non ioniques comme le tween 80 et le span 80 lors de la synthèse du latex magnétique ont été tentés sans succès pour le moment (voir fig.A36 en annexe). La morphologie des particules obtenues était mal définie et leur stabilisation moins importante. L'utilisation de tensioactifs cationiques pourrait éliminer la cause de la floculation, ce qui sera pris en compte dans les travaux futurs pour la synthèse de ces particules multicouches.

### **1.3. Conclusion**

La mise au point d'une encre électrophorétique couleur est un enjeu majeur pour l'industrie de l'affichage du papier électronique. La mise au point d'un concept d'encre électrophorétique utilisant le magnétisme comme deuxième stimulus constitue une innovation même si pour l'instant la synthèse des particules électro-magnétophorétiques n'a pas été complètement achevée. Les réactions utilisées dans les différentes étapes de synthèse sont maîtrisées indépendamment les unes des autres. Il a été ainsi possible de synthétiser un ferrofluide, un latex magnétique. Parallèlement des particules de polymère encapsulée par du TiO<sub>2</sub> et du CdS ont été obtenues. Le défi est maintenant de combiner ces différentes étapes en appliquant le procédé sol-gel au latex de magnétite. La dernière étape consistant en l'ajout de la couche de monomère fonctionnel directement en phase organique est connue et a été décrite dans le chapitre précédent.

En parallèle des synthèses d'encre électrophorétique, nous avons cherché à mettre au point un dispositif électronique devant accueillir cette dernière. La suite de ce chapitre va décrire les actions entreprises pour la réalisation d'un démonstrateur.

## **2. Réalisation d'un dispositif EPID**

Comme nous l'avons vu lors de la description d'un afficheur EPID dans le chapitre 1, le dispositif n'est pas seulement constitué par l'encre électrophorétique seule mais possède aussi une structure (pixels, microcapsules) ainsi qu'un système de commande permettant l'affichage d'une image. Pour réaliser un afficheur EPID, l'étude et la fabrication d'un tel système a été réalisé en partenariat avec l'IETR (Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes) par Jean-Philippe Gauthier sous la direction du professeur Tayeb Mohammed-Brahim.

La fabrication de transistors TFT (thin film transistor) sur substrat flexible pouvant délivrer les tensions de commande nécessaires à la migration des particules électrophorétiques constitue l'étape-clé pour fabriquer notre afficheur. Le matériau choisi pour la réalisation de ces composants électroniques est une forme particulière du silicium appelé « silicium microcristallin ». L'avantage de ce composé est que contrairement au silicium monocristallin qui nécessite une étape de recuit à haute température (800°C) et au silicium amorphe dont les mobilités en transistor sont faibles ( $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), celui-ci admet des mobilités convenables pour la fabrication de transistors (quelques  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ainsi qu'un procédé de synthèse ne dépassant pas les 300°C maximum qui le rend compatible aux substrats flexibles (PET, PEN, polyimides « kapton™ »,...).

Les défis technologiques pour fabriquer un afficheur sont les suivants :

- Encapsuler l'encre électrophorétique (de manière étanche) à l'intérieur du dispositif
- Réaliser des TFT en silicium microcristallin sur substrats rigide ou flexible pouvant délivrer les tensions requises pour l'application.
- Fabriquer un afficheur multi-pixel où chaque pixel est commandé indépendamment des autres.

Le schéma descriptif du composant visé à terme est présenté dans la figure 10.

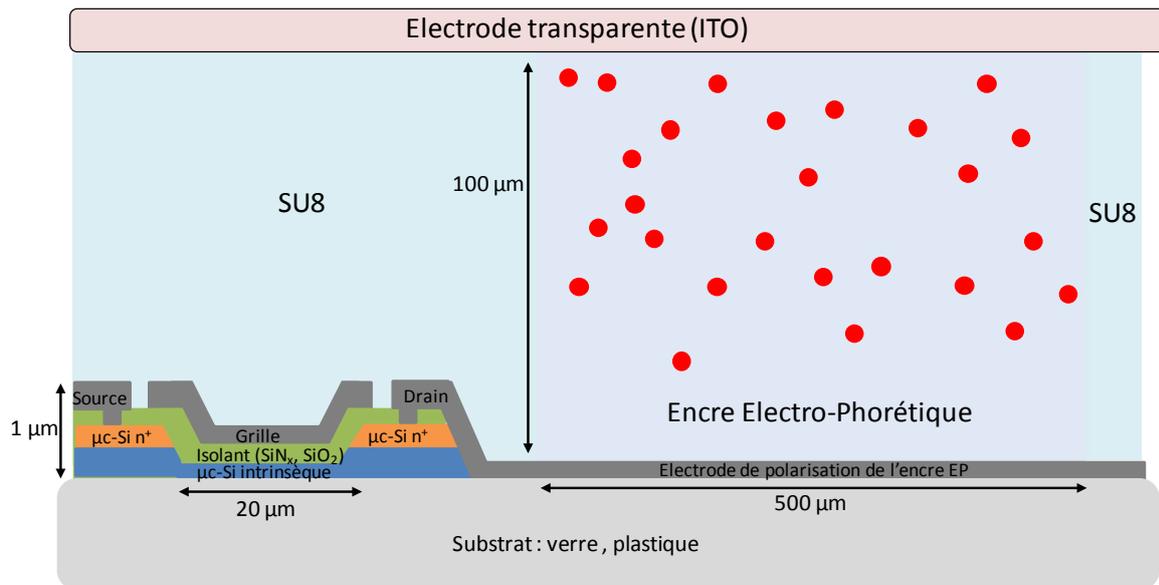


Fig.10 Schéma de coupe d'un pixel électrophorétique

## 2.1. Microcellules à base de résine SU-8

### 2.1.1. Fabrication des microcellules

Le développement des microcellules à base de résine SU-8 découle de la nécessité de créer des réservoirs étanches pouvant accueillir les encres électro-phorétiques. Le terme SU-8 regroupe des résines époxydes photosensibles. Ces résines sont dites négatives car elles polymérisent si elles sont exposées à un rayonnement UV. Elles comportent généralement trois composants majeurs : le prépolymère époxyde, un solvant organique (permettant la solubilisation du prépolymère et l'ajustement de la viscosité), et un photoamorceur. L'avantage du procédé utilisant ces résines photosensibles est qu'il peut être réalisé directement sur les matrices de transistors et ne nécessite pas de report avec alignement (ajustement de la matrice électronique avec la grille de pixels). Plusieurs épaisseurs de cellules ont été envisagées 200μm, 150μm, 100μm et une étude pour trouver les paramètres optimaux permettant d'obtenir une structure de grille homogène a été faite.

Le procédé de création de la grille comporte les cinq étapes suivantes :

- Une enduction de la résine SU8 à l'aide d'une tournette, comprenant deux phases : un premier cycle d'enduction à vitesse et accélération lente permettant de répartir uniformément la résine sur la surface du substrat, suivi d'une rotation rapide

permettant de contrôler, à priori l'épaisseur de résine. Les paramètres ici sont la vitesse, l'accélération et le temps de rotation (v/a/t).

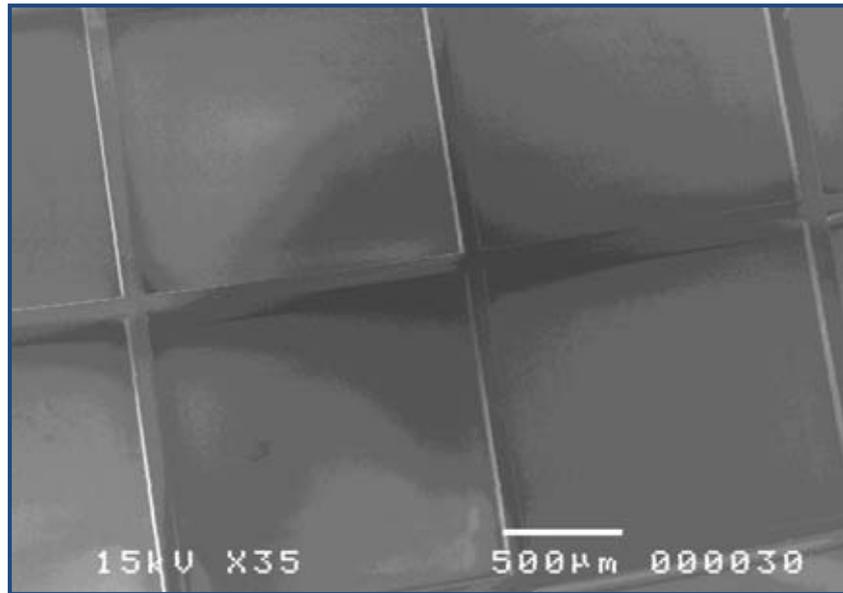
- Un recuit basse température (Soft Bake) comprenant différentes étapes de recuit à 50°C, 65°C et 95°C avec des rampes entre les différents paliers. Les paramètres retenus sont les temps utilisés pour ces différents paliers de recuit.
- Une étape d'insolation à travers le masque qui définit les micro-cellules, à l'aide d'une photo-aligneur intégrant un filtre 330nm dédié à la résine SU8. Le paramètre ici est le temps d'insolation  $t_{\text{insolation}}$ .
- Un recuit post insolation (Post Exposure Bake, PEB) comprenant deux paliers de recuit à 65°C et 95°C avec une rampe entre les deux.
- Le développement de la résine positive permettant de dissoudre la résine non-insolée. Le paramètre est le temps de développement  $t_{\text{developmt}}$ .

Trois combinaisons de paramètres ont été retenues pour les trois tailles de grilles visées (tableau 1). Elles correspondent aux choix permettant la plus faible dispersité en épaisseur.

**Tableau 1** Conditions expérimentales de fabrication des grilles de pixels

Enduction 1 (v/a/t)	Enduction 2 (v/a/t)	Recuit (min) (50°C/65°C/95°C)	$t_{\text{insolation}}$ (s)	PEB (min) (65°C/95°C)	$t_{\text{developmt}}$ (min)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
500/100/20	1000/200/120	3/5/40	620	3/15	15	200 $\pm$ 20
500/100/10	2000/200/60	3/5/25	520	1/10	15	140 $\pm$ 10
500/100/10	3000/200/30	3/5/20	500	1/10	10	105 $\pm$ 5

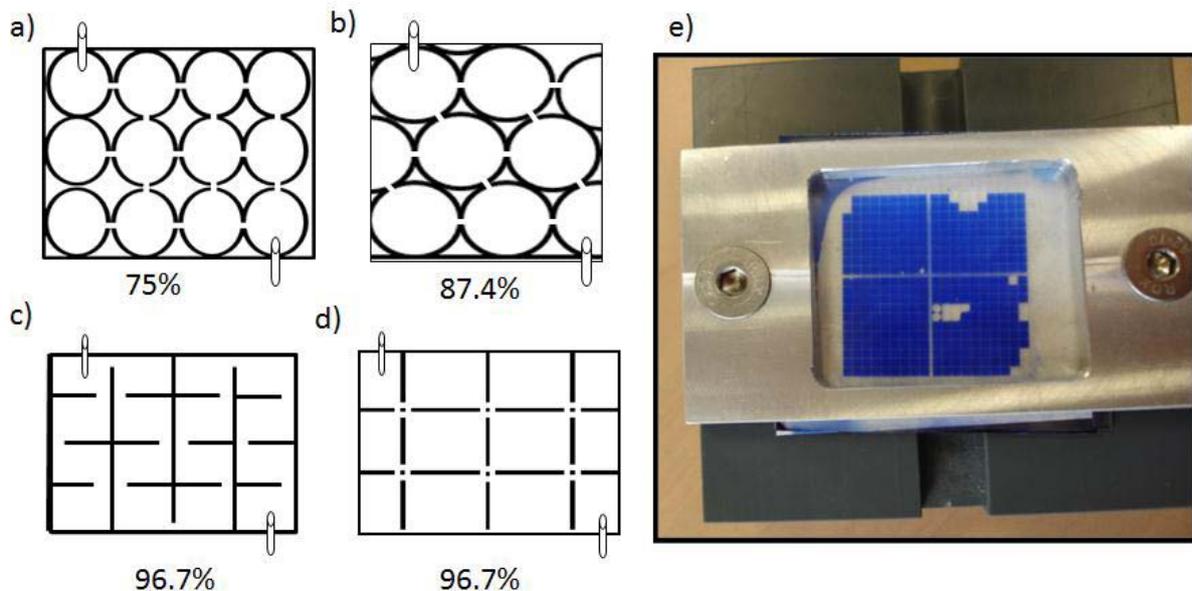
Le dépôt a été réalisé sur trois types de substrat différents : verre métallisé aluminium, verre métallisé ITO, polyéthylène téréphtalate (PET) métallisé ITO (voir figure 11). Le procédé nécessite, notamment pour les substrats plastiques, une étape de recuit supplémentaire à 180°C de 2h permettant de durcir la résine et favoriser sa tenue mécanique sur le substrat.



**Fig. 11** Image MEB des microcellules en SU-8

### **2.1.2. Remplissage de la cellule électrophorétique**

Actuellement tous les tests réalisés avec les cellules électrophorétiques pixellisées par de la résine SU-8 sont remplis par le dessus à la seringue ce qui pose des problèmes de formation de bulles et autres désagréments quand l'électrode supérieure est ajustée. Cette méthode, même si moyennement efficace, peut convenir pour les tests de laboratoires mais n'est pas adaptée pour la réalisation de démonstrateurs. L'étanchéité de la cellule est de plus un point incontournable de la réalisation de la cellule. La solution retenue est la lamination de l'électrode du dessus sur l'électrode du fond, celle-ci ayant été pixellisée. Pour le remplissage, des canaux reliant les différents pixels ont été prévus. La forme des pixels, leur agencement et la position des canaux doit permettre de remplir le plus aisément possible la cellule, tout en n'occupant qu'une surface minimale de l'écran au total. La littérature recense plusieurs géométries de pixels<sup>13-15</sup>. Le recours à ces différentes formes de grilles dépend du procédé de fabrication et des contraintes associées mais ce choix va directement affecter la résolution et les performances de l'écran. La surface maximale d'un écran fictif occupé par des pixels de géométries différentes a été calculée et est montrée sur la figure 12 (épaisseur parois= 10 $\mu$ m, largeur d'un pixel= 100 $\mu$ m).



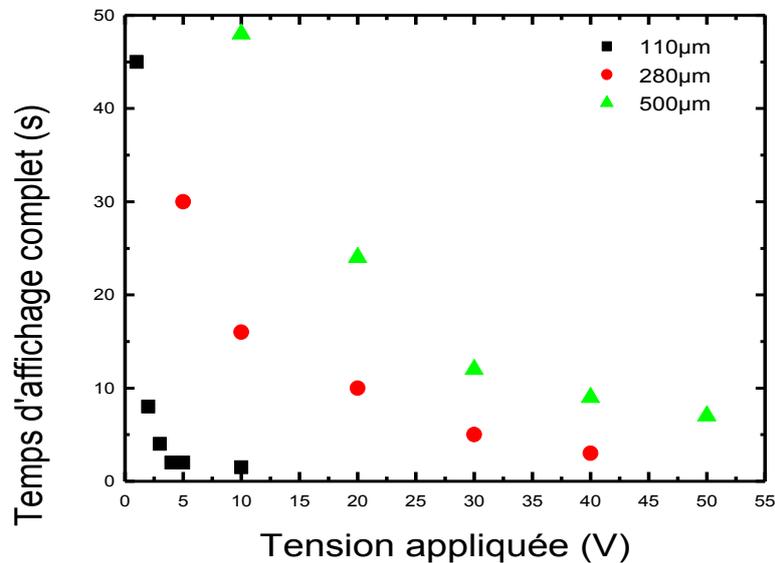
**Fig.12** Dessins pixels reliés a) sphériques alignés b) sphériques compacts, c) carrés en échelle d) carrés sans angles e) démonstrateur

Occupant le moins de surface, la forme carré des pixels a été choisi. Le disposition des canaux est encore en discussion de par la présence ou non d'angles dans les pixels pouvant conduire à la formation de bulles dans le dispositif (voir fig.12 c et 12d). Les premiers tests montrent que le remplissage du dispositif est plus aisé de cette manière et que la position des canaux ne révèle pas de différences. Néanmoins l'étanchéité du dispositif n'est pas totale et l'utilisation d'encre à base de toluène pour remplir le dispositif n'est, par conséquent, pas envisageable à cause de l'évaporation rapide de ce dernier. La mise en place de joints de PDMS en renfort est en cours pour améliorer le confinement de l'encre à l'intérieur de l'afficheur.

### **2.1.3. Mesures optiques avec polarisation plein champ**

Même si l'objectif est à terme l'adressage de chacun des pixels au moyen de TFT, la mesure de réponses électrophorétiques selon la tension appliquée sur une plaque entière pixellisée est néanmoins nécessaire. En effet, connaître les tensions suffisantes à appliquer pour faire migrer les particules ainsi la vitesse de la réponse obtenue est obligatoire pour pouvoir définir une architecture adéquate pour le TFT lors de sa fabrication. C'est pourquoi les différentes plaques obtenues précédemment présentant différentes épaisseurs ont été

remplies avec une encre électrophorétique. Puis leur réponse en fonction de la taille de la cavité et selon la tension appliquée a été observée. Aucune différence n'a été constatée pour la réponse en fonction du substrat utilisé et les temps d'affichage en fonction de l'épaisseur sont présentés sur le graphique suivant (fig.13).



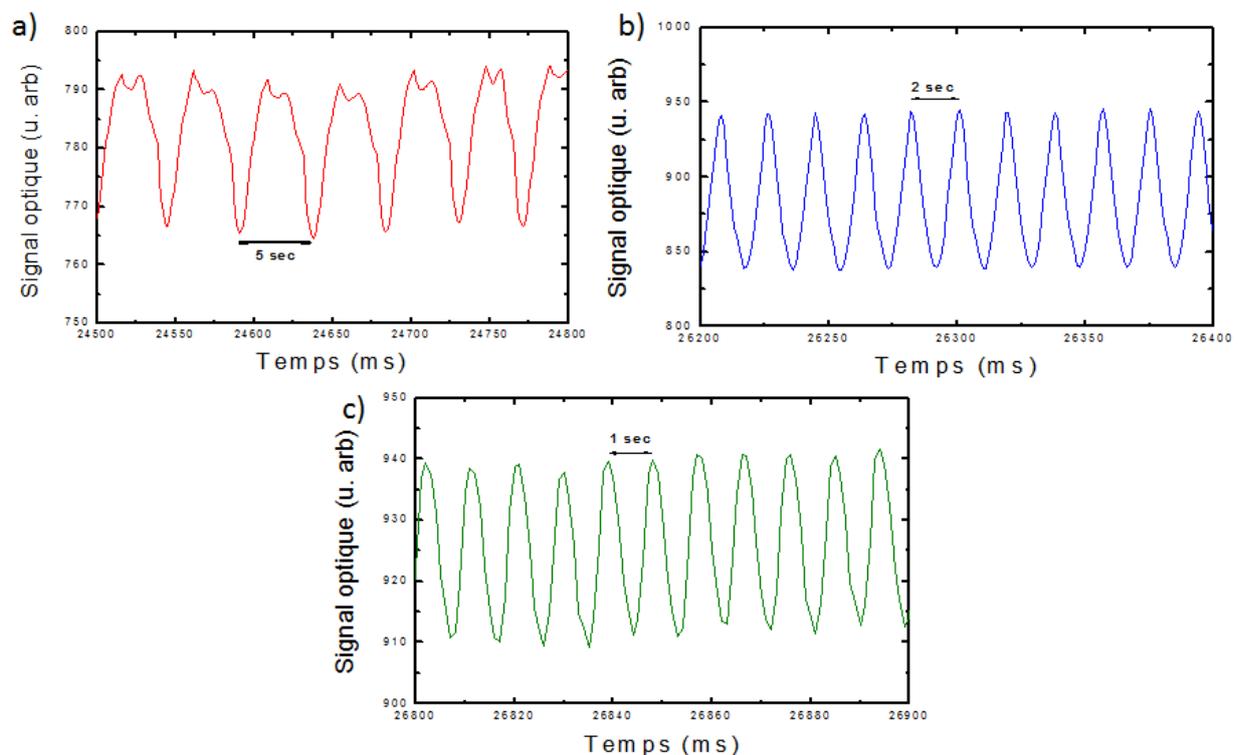
**Fig.13** Temps de réponse de la cellule électrophorétique en fonction de la tension appliquée à différentes épaisseurs de cellule électrophorétique.

La mesure consiste à chronométrer le temps de réponse macroscopique de l'encre EP utilisée en fonction de la tension appliquée. La valeur du temps de réponse correspond au moment où la couleur des cellules ne varie plus. Bien évidemment cette mesure est fortement sujette aux incertitudes et devra être complétée par une mesure optique plus poussée qui va être présentée par la suite. L'encre utilisée ici est composée de particules positives rouges dans un milieu coloré en bleu.

On observe la migration des pigments chargés positivement pour des tensions relativement faibles, toutefois dépendantes de l'épaisseur des cellules. Notamment, la cellule de 100µm, présentant une faible dispersion en épaisseur ( $\pm 30 \mu\text{m}$ ), nécessite une tension inférieure à 5V pour un temps d'affichage inférieur à 10 secondes. Pour une tension appliquée égale à 10V, un temps de réponse inférieur à 2s est observé. Plus la cellule est fine, plus les champs électriques appliqués peuvent être importants et moins la distance à parcourir pour les particules est grande ce qui peut expliquer la non-proportionnalité des temps de réponse

entre les différentes cellules utilisées pour une tension donnée. De plus, ces expériences nous ont permis de confirmer que les valeurs de tensions utilisées sont parfaitement compatibles à celles que peuvent délivrer des transistors constitués de silicium microcristallins.

Afin de caractériser plus précisément la réponse optique du dispositif et sa stabilité dans le temps, un signal lumineux (source blanche) est envoyé via une fibre optique bifurquée focalisant sur une surface de 9 pixels. Le signal réfléchi sur l'échantillon est récupéré via cette fibre et collecté par une photodiode silicium, convertissant la puissance lumineuse en signal électrique. Les mesures suivantes présentent les variations du signal de la photodiode associées aux fluctuations de réflectivité de l'échantillon, elles mêmes liées au changement de couleur obtenue par application d'une tension variable à basse fréquence ( $\leq 1$  Hz) sur l'afficheur électrophorétique. L'afficheur utilisé est une plaque de verre métallisé aluminium comportant des cellules d'une épaisseur  $110\mu\text{m}$ . La tension appliquée sur une gamme de fréquence variable (0,2 à 1Hz) est un signal carré de 10V d'amplitude.



**Fig.14** Réponse de la photodiode au cours du temps lors de l'application d'une tension carrée de 10V de fréquence a) 0,2Hz, b) 0,5Hz, c) 1Hz

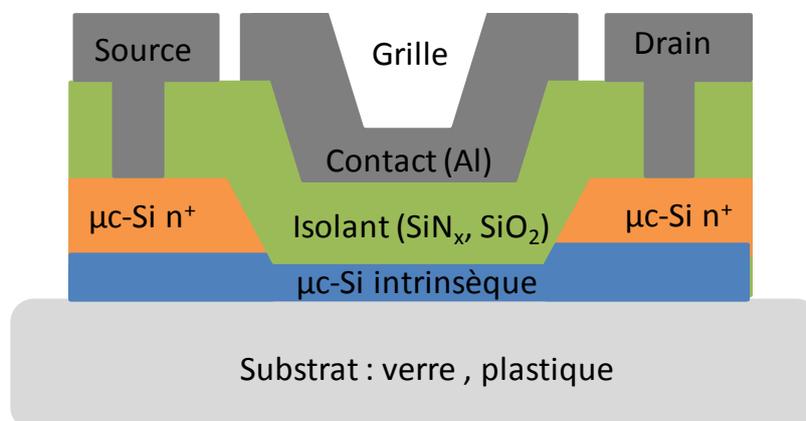
La réponse optique selon les variations de la tension d'entrée apparaît comme très stable au cours du temps (fig.14). Le signal optique ne traduit pas de perte d'intensité comme il pourrait en être le cas lors de la présence de phénomènes d'adhésion des particules aux différentes électrodes au fur et à mesure des cycles de migrations. On voit cependant que la forme des courbes change quand on passe de 0,2Hz à 0,5Hz. Le plateau observable aux crêtes supérieures vient du fait que le temps laissé aux particules pour effectuer leur migration est supérieur au temps de migration réel. La différence de forme entre les crêtes hautes et basses de la courbe illustre que les vitesses en descente et montée des particules sont asymétriques. De plus, cette dysmétrie du signal observé à 0,2Hz pourrait être aussi expliquée par le fait que la lumière traverse entièrement la cavité de 100µm et peut malgré tout éclairer les particules même lorsqu'elles sont en position basse. Pour les autres mesures, les particules n'ayant pas le temps de terminer leur migration, l'intensité réfléchie suit les variations de la tension.

## **2.2. Matrices de TFT pour la commande de l'affichage**

### **2.2.1. TFT à base de silicium microcristallin sur verre et substrat souple**

Le TFT (Thin Film Transistor) est un transistor à effet de champ communément utilisé dans la réalisation d'écran. Sa fonction est de délivrer un courant ou une tension via une résistance d'accès afin d'alimenter un pixel. Dans notre cas, le TFT délivre une tension dans l'électrode qui pilotera les encres électrophorétiques.

Le TFT est fabriqué par dépôts successifs de couches semi-conductrices, diélectriques et métalliques. La structure typique du TFT est présentée dans la figure 15.



**Fig.15** Schéma d'un TFT en silicium microcristallin ( $\mu$ -Si)

L'application d'une tension positive à la grille du TFT crée un canal (n) conducteur et un courant  $I_{DS}$  peut alors passer entre le drain et la source. A l'inverse une tension négative bloque le courant. On peut ainsi alimenter successivement chaque pixel de l'écran. La rapidité d'exécution (temps de rafraîchissement = temps que le circuit met pour alimenter chaque pixel) dépend notamment des matériaux utilisés.

On justifie ici le choix du silicium microcristallin ( $\mu\text{-Si}$ ) déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à basse température ( $<200^\circ\text{C}$ ). Cette température est compatible avec les substrats plastiques souples utilisés (PEN, Kapton™)

L'organisation du matériau est de type « joint de grain » cristallin dans une matrice de silicium amorphe. Ainsi la mobilité des porteurs électriques est supérieure à celle du silicium amorphe (a-Si), communément utilisé pour ce type d'application. De plus le a-Si présente une instabilité électrique impliquant la nécessité de circuits de compensation dont on s'affranchit avec le  $\mu\text{-Si}$ . On bénéficie ainsi d'un matériau compatible industriellement avec l'équipement utilisé pour le dépôt de a-Si, présentant une meilleure mobilité (x100) qui permet une ingénierie des circuits simplifiée. Les performances des TFTs réalisés sur verre et PEN sont présentées dans le tableau 2.

**Tableau 2** Caractéristiques des transistors réalisés.

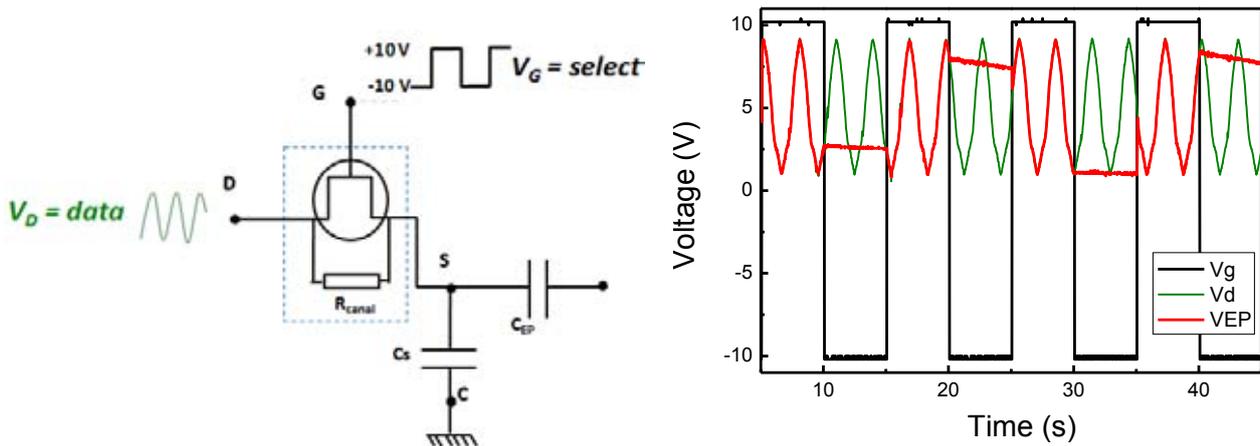
	Tension de seuil $V_{TH}$	Mobilité	$I_{ON}/I_{OFF}$
TFT sur PEN	6,3 V	$0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$	$10^6$
TFT sur Verre	5,23 V	$1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$	$10^7$

La tension de seuil  $V_{TH}$  est la tension nécessaire à la création du canal.

Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est le rapport des valeurs de courant  $I_{DS}$  lorsque le canal est ouvert et fermé.

Des mesures préliminaires ont montré la migration des particules dans des microcellules de  $100\mu\text{m}$  d'épaisseur pour un régime de fonctionnement du TFT standard  $V_{grille} = 10\text{V}$  et  $V_{drain-source} = 15\text{V}$ .

En intégrant une capacité de stockage au dispositif, on peut stocker la tension aux bornes de l'électrode électrophorétique, et garder l'affichage constant pendant toute la durée du rafraîchissement. Le schéma électrique équivalent d'un pixel intégrant une capacité de stockage est présenté dans la figure 16a.



**Fig.16** Représentation électrique d'une cellule électrophorétique avec  $V_g$  la tension de grille,  $V_d$  la tension de drain,  $C_s$  une capacité de stockage et  $C_{ep}$  la capacité de la cellule électrophorétique.

Sur la figure 16b on présente la mesure de la tension aux bornes de l'électrode inférieure électrophorétique au cours du temps lorsque le TFT fonctionne en régime dynamique. Lorsque le canal est ouvert ( $V_G=10V$ ), la tension aux bornes de l'électrode EP suit parfaitement la commande  $V_D$ . La tension appliquée au drain est un signal sinusoïdal simulant une valeur aléatoire. Lorsque le canal se ferme ( $V_G = -10V$ ), on observe une décharge très lente de la tension (temps de décharge  $>10\text{sec}$ ) largement compatible avec notre application, puisque les temps typiques de rafraîchissement sont de 20 ms. Le pixel d'un point de vue électrique est donc réalisé. On souhaite maintenant fabriquer une matrice de ces composants.

### **2.2.2. Fonctionnement matriciel : problématique de l'intermétallisation**

Lors du fonctionnement d'un écran, chaque pixel est adressé tour à tour via une colonne (data) qui délivre la tension appliquée à la cellule électrophorétique, et une ligne (select) qui commande l'ouverture et la fermeture du canal du TFT. On réalise ainsi une matrice de composants dont l'adressage se fait par des pistes qui s'entrecroisent (fig.17).

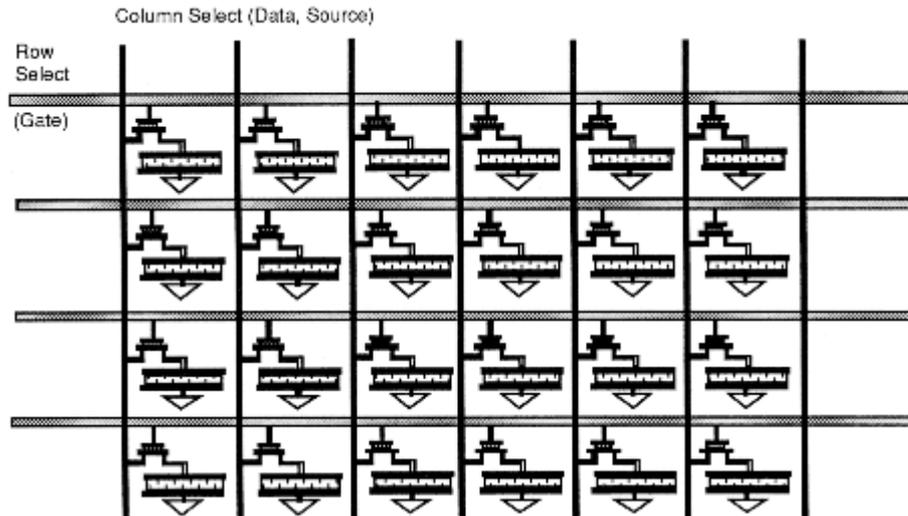


Fig. 17 Schéma d'une matrice de TFT pour la commande d'un écran électrophorétique

Il est donc nécessaire de développer un procédé fiable d'intermétallisation, dont le principe est décrit dans la figure 18. Le procédé développé doit mettre en évidence l'ohmicité des reprises de contact entre les deux niveaux de lignes métalliques (select et data) et les transistors ainsi qu'une isolation suffisante ces dernières. Ici le choix de l'isolant s'est porté sur l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 150nm.

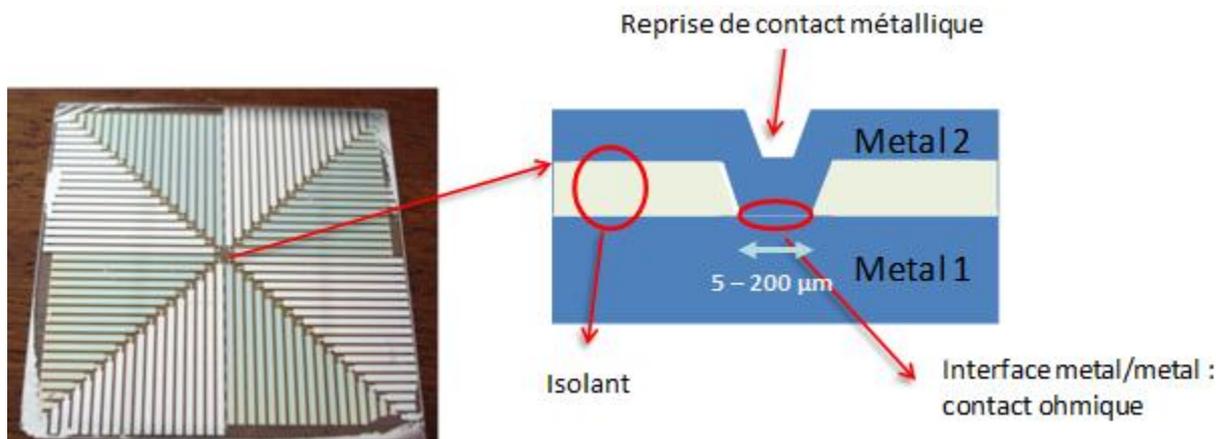
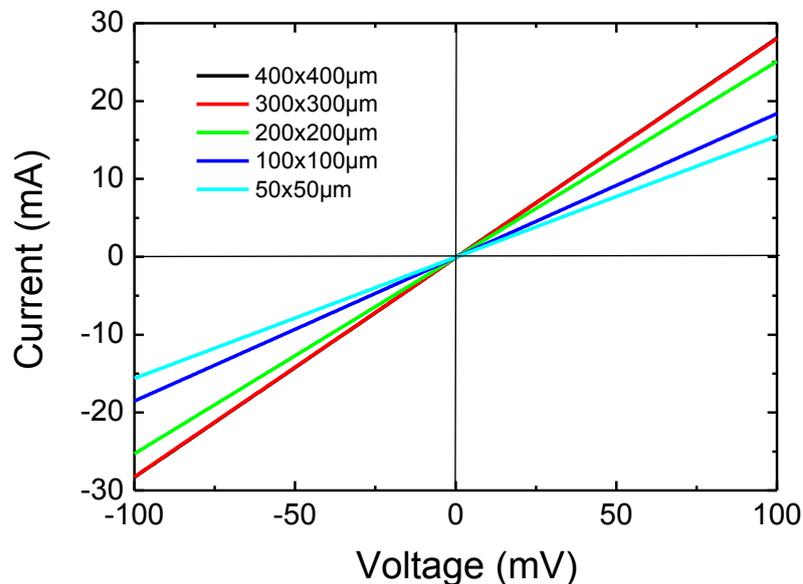


Fig.18 Représentation de l'intermétallisation sur une matrice de circuit électronique.

La mesure de courant entre deux pistes isolées montre une bonne isolation (environ 100pA à 30V). Puis une mesure courant/tension à l'interface métal/métal a été réalisée (fig.19). Des reprises de contact de différentes tailles ont été fabriquées pour quantifier la quantité de courant pouvant être délivrée en fonction de la tension appliquée dans chaque cas. Il en ressort logiquement que plus la taille est importante, plus le passage du courant est facilité.

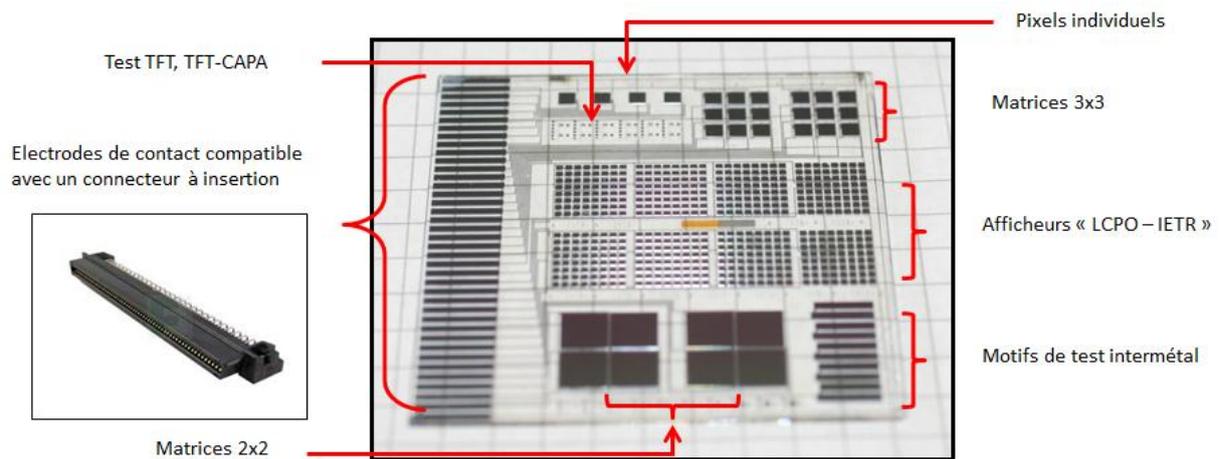
On peut aussi vérifier que le contact est ohmique (régime linéaire) et présente une faible résistance ( $\sim 4\Omega$ ). Les contacts obtenus jusqu'à maintenant ayant les caractéristiques souhaitées, la prochaine étape consistera à optimiser le procédé afin d'obtenir des reprise de contact ohmiques de plus petite taille pour d'augmenter la résolution de l'écran.



**Fig.19** Mesure courant-tension de reprises de contact métalliques d'aluminium à travers 150nm d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ .

### 2.3. Réalisation d'un dispositif complet

Une fois tous les éléments mis au point indépendamment, la réalisation d'un démonstrateur test, conformément à nos objectifs, a été réalisée. Il s'agit d'une plaque associant une matrice de transistors TFT sur laquelle des microcavités en résine SU-8 ont été usinées. La fabrication d'une telle plaque test a plusieurs objectifs. Tout d'abord, pouvoir vérifier si tous les composants électroniques interagissent bien ensemble puis caractériser l'affichage avec l'encre électrophorétique.



**Fig.20** Photographie d'une plaque test réalisée à l'IETR

Les premières plaques de test ont été réalisées (fig.20) et les caractérisations électriques ont montré jusqu'ici un défaut dans l'intermétallisation une fois les dix dépôts nécessaires pour les fabrications effectués. Les bandes d'aluminium utilisées pour les pistes de commandes ont subi des craquelures à certains endroits. Le procédé de fabrication sera répété en déposant ce métal de manière plus importante pour éviter ces ruptures de contact. De plus, jusqu'ici nous utilisons une encre électrophorétique à base de toluène (composition équivalente à celle du chapitre précédent) pour faire les mesures. Il apparaît que dans ce cas, la volatilité de ce solvant est un problème majeur, celui-ci séchant durant le temps de requis pour préparer le dispositif aux mesures. Il devient donc impératif de se placer dans les milieux isoparaffiniques ou équivalents. La suite des travaux devra s'attacher à résoudre ces difficultés.

### 3. Conclusion

Dans cette partie est proposée l'élaboration d'une solution permettant de passer d'un EPID noir et blanc à un EPID couleur tout en limitant les pertes de contrastes inévitables aux regards des concepts proposés jusqu'à aujourd'hui. Le principe de fonctionnement d'un écran électrophorétique couleur à haut contraste est basé sur une encre unique capable d'afficher quatre couleurs selon le voltage appliqué. La réalisation d'une telle encre « multi-couleur » passe par la synthèse de particules magnéto-électrophorétiques. C'est pourquoi la

synthèse de ferrofluides organiques par procédé Massart a été achevée et des latex composites magnétiques ont été obtenus. L'utilisation de procédé sol-gel pour réaliser des dépôts de  $\text{TiO}_2$  et de CdS autour de particules de polymère a aussi été étudiée. Le passage des latex magnétiques à des particules de pigment magnétiques n'a pas encore été réussi à cause d'un problème de stabilité. Des solutions ont été proposées et sont en cours d'étude.

Par la suite, l'aspect dispositif de l'écran EPID a plus particulièrement été examiné. Une collaboration avec l'Institut d'électronique et des télécommunications de Rennes (IETR) a permis entre autres de réaliser des plaques pixellisées où nous avons pu mesurer plus précisément les caractéristiques des encres synthétisées dans le chapitre précédent. Ainsi une réponse inférieure à 1s a été obtenue pour une tension appliquée de 10V ce qui nous place dans une gamme de tensions et temps de réponse acceptable (si on se réfère aux modèles commerciaux). La réponse optique au cours des cycles de tension a été mesurée et est apparue comme très stable au cours du temps. Des TFTs à base de silicium microcristallin sur substrats souples ont été conçus afin de pouvoir commander plusieurs pixels de l'afficheur simultanément. Les problématiques concernant l'intermétallisation des circuits et l'encapsulation de l'encre électrophorétique ont été aussi pris en compte. Les premiers résultats sur la production d'une plaque test ont été obtenus et la résolution de difficultés rencontrées lors de la fabrication de ce dispositif est en cours.

## Références

1. J. Heikenfeld, P. Drzaic, J.-S. Yeo and T. Koch, *Journal of the Society for Information Display*, 2011, **19**, 129-156.
2. P. Drzaic and R. Wilcox, WO 9953373, 1999.
3. G. Danner and C. Honeyman, EP 2487540, 2012.
4. N. Hiji, Y. Machida, Y. Yamamoto and Y. Satoh, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2012, **43**, 85.
5. U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller and M. Zborowski, eds., *Magnetically targeted microspheres for intracavitary and intraspinal 90Y radiotherapy.*, New York, 1997.
6. H. Kawaguchi, A. Asai, Y. Ohtsuka, H. Watanabe, T. Wada and H. Handa, *Nucleic Acids Res.*, 1989, **17**, 6229.
7. P. Pibre, L. Hakenholz, S. Braconnot, H. Mouaziz and E. Abdelhamid, *e-polymer*, 2009, **139**.
8. F. Montagne, O. Mondain-Monval, C. Pichot and A. Elaïssari, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 2642-2656.
9. L. P. Ramírez and K. Landfester, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, **204**, 22-31.
10. R. Y. Hong, B. Feng, X. Cai, G. Liu, H. Z. Li, J. Ding, Y. Zheng and D. G. Wei, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **112**, 89-98.
11. X. Fang, H. Yang, G. Wu, W. Li, H. Chen and M. Wang, *Current Applied Physics*, 2009, **9**, 755-759.
12. J. Duan, Y. Feng, G. Yang, W. Xu, X. Li, Y. Liu and J. Zhao, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 1468-1475.
13. E. A. Moran, E. J. Pratt, C. A. Herb, M. A. King, L. Zang, C. H. Honeyman, K. L. Houde, R. J. J. Paolini and A. E. Pullen, WO 02093246, 2001.
14. Z.-A. G. Wu, M. Chan-Park, X. Z. Chen, H. and R.-C. Liang, WO0201281, 2002.
15. J. Heier, G. Hadziioannou and A. A. J. Ketelaars, WO 02069309, 2001.

## Partie expérimentale

### **Produits chimiques :**

Le chlorure de fer II, le chlorure de fer III, l'acide chlorhydrique (37%), l'ammoniaque (30%), l'acide oléique, l'héxadécane, le dodécylsulfate de sodium (SDS), la polyvinylpyrrolidone (PVP), le thioacétamide(TAA), le 2,2-azobis(2-méthylpropionamide) dihydrochloride (AIBA), l'acétate de cadmium dihydrate, le chlorure de 2-(méthacryloyloxy)éthyl triméthylammonium (DMC) et le tétrabutyle titanate sont achetés chez sigma-aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. Le persulfate de potassium (KPS) est acheté chez fischer et utilisé directement. Le méthacrylate de (diméthylamino)éthyle (DMAEMA) est acheté chez TCI-Europe et purifié par distillation sous pression réduite sur CaH<sub>2</sub>. Le styrène est acheté chez Sigma-Aldrich et purifié par distillation sous pression réduite sur CaH<sub>2</sub>.

### **Matériel :**

- Les analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont réalisées avec un appareil de type vasco-2 de la marque Cordouan équipé d'un laser de longueur d'onde 658nm. Les concentrations des solutions introduites sont égales à 1mg/ml et la mesure est effectuée à 25°C. L'algorithme utilisé pour le traitement des données est celui de Padé-Laplace pour les échantillons possédant des distributions multimodales de taille des particules et Contin pour ceux monodisperses.
- L'analyse par microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée avec un microscope HITACHI-7650 sur des grilles de type « S162 Formvar/carbon 200 Mesh Cu » de la marque Agar Scientific.
- L'analyse par microscopie à balayage (MEB) est réalisée avec un microscope JSM 6700F en mode BSEI. Les échantillons sont préalablement métallisés avec une couche d'or sur des plots conducteurs.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée avec un appareil Q500 de chez TA instrument. Le gaz sélectionné pendant l'analyse est l'azote. Le programme de température utilisé est une rampe de montée en température de 20°C à 600°C à une vitesse de 10°C/min.

Pour des particules inorganiques la température maximale de la rampe a pu être élevée à 900°C. Le logiciel utilisé pour traiter les données est TA analysis.

- La centrifugation des particules est réalisée dans une centrifugeuse Megafuge 16 de marque Thermoscientific dans des tubes de polypropylène de 50ml ou 20ml.

### **Préparation d'un ferrofluide organique**

Dans un bécher de 1L, 180g de  $\text{FeCl}_2$  (0,9mol), 100 ml d'HCl (37%) et 500ml d'eau sont ajoutés sous agitation jusqu'à obtention d'une solution translucide, verte. Dans le même temps, 370ml d'une solution commerciale de  $\text{FeCl}_3$  à 45% massique (1,5mol) sont versés dans un bécher de 5L. La solution acide de  $\text{FeCl}_2$  est ensuite transvasée dans le bécher de 5L puis de l'eau distillée est ajoutée pour que le volume total de solution soit égal à 3L. Une agitation mécanique est mise en place et le milieu est agité à 800RPM. 1L d'ammoniaque (7,5mol de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) est ajouté rapidement au bécher (projections possibles!) puis laissé réagir sous agitation pendant 30 min.

136g d'acide oléique (20% mol par rapport au fer) sont ajoutés au mélange et le tout est chauffé à 70°C sous agitation mécanique pendant 30 min. Le ferrofluide ainsi greffé acide oléique est décanté magnétiquement et lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol pour enlever l'excédent d'acide oléique. Enfin ce dernier est ajouté au solvant organique que l'on souhaite (cyclohexane ou octane). On obtient un ferrofluide organique parfaitement stable.

### **Préparation d'un latex magnétique par miniémulsion**

Dans un bécher de 25ml, 2g de magnétite greffé acide oléique sont dispersés dans 6ml de styrène et 0,25g d'hexadécane pour constituer la phase organique. La phase aqueuse consiste en 0,2g de SDS solubilisé dans 30g d'eau. La phase aqueuse est ajoutée à la phase organique sous agitation mécanique pour effectuer une préémulsification. Dans un deuxième temps le milieu réactionnel est soumis aux ultrasons à l'aide d'une sonde réglée à 50% avec des pulsations de 2s/2s pendant 2 min. Puis la miniémulsion est introduite dans un réacteur de 250ml avec une agitation mécanique à 300 rpm et une solution de 0,1 g de KPS dans 2 ml d'eau est ajoutée au milieu. La polymérisation est conduite à 70°C pendant 12h puis le latex est lavé par décantation magnétique et redispersion dans l'eau.

### **Préparation de particules polymères avec une écorce de TiO<sub>2</sub>**

Dans un ballon tricol de 250ml équipé d'une agitation magnétique, d'une sortie d'azote et d'un condenseur, 10g d'eau distillée, 0,6g d'AIBN, 4g de PVP et 10g de styrène sont ajoutés à 45g d'éthanol. Le milieu réactionnel est dégazé par cycle de gel/dégel sous vide. Puis il est porté à 70°C sous agitation (100rpm) pendant 1h30. Une solution composée de 45g d'éthanol, 10g de styrène, et de 0,4 g de DMC est ajoutée au milieu réactionnel et la réaction est laissée pendant 12h à 70°C sous agitation magnétique. Le système est laissé refroidir et une solution d'ammoniaque est ajoutée pour régler le pH entre 6 et 7. 10g de TBT sont finalement ajoutés goutte à goutte sous agitation pendant 30 min. La dispersion est laissée agitée pendant encore 1h30 à 50°C et les particules cœur-écorce sont obtenues.

### **Préparation de particules polymère PS avec une écorce de CdS :**

- Réalisation du latex de PS par émulsion sans tensioactif

Dans un réacteur tétracol équipé d'une agitation mécanique, d'une sortie d'azote et d'un condenseur 80g d'eau distillée, 2g d'une solution à 0,1mol.L<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup>, 0,2g de DMAEMA, et 3,8g de styrène sont introduits. Le milieu réactionnel est dégazé par des cycles de gel/dégel sous vide. Puis il est chauffé à 70°C sous agitation mécanique (100rpm) pendant 1h30. Puis une solution composée de 0,10g d'AIBA et de 20g d'eau est ajoutée au mélange. La réaction est finalement laissée pendant 12h à 70°C sous agitation et une solution laiteuse est obtenue.

- Précipitation du CdS à la surface des particules de PS

Les particules préparées dans l'étape précédente sont introduites dans un ballon bicol de 250ml et une solution aqueuse de TAA (rapport entre Cd<sup>2+</sup> et TAA, 1:1,5) est ajoutée sous agitation. Au bout de 10 min, le système est chauffé à 50°C pendant 30min. Une dispersion de couleur jaune est obtenue.



---

---

Conclusion générale

et

perspectives

---

---



Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectifs le développement de nouvelles voies de synthèse d'encre électrophorétique ainsi que la recherche d'innovations pour la réalisation de nouveaux dispositifs EPIDs couleurs, actuellement non disponibles commercialement. En réponse aux problématiques de synthèse actuelles et tout en prenant en considération la dimension industrielle et applicative du sujet, la polymérisation en dispersion de monomères fonctionnels dans les milieux organiques a été choisie comme méthode privilégiée tout au long de notre travail. En effet, les mécanismes physico-chimiques mis en jeu par cette dernière et la synthèse de polymères possédant des fonctions acido-basiques devaient permettre de s'affranchir de l'ajout d'additifs supplémentaires permettant de stabiliser les particules ou de les charger.

Dans une première étape, des macroamorceurs « NMRP » de différentes masses molaires à base de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) ou poly(acrylate de lauryle) ont été obtenus. Puis la synthèse de particules de polymères fonctionnels par polymérisation en dispersion dans des milieux apolaires avec ces espèces macroamorceurs a été étudiée. Deux distinctions entre la réalisation de particules chargeables positivement et négativement ont été faites. En effet le comportement pendant la polymérisation entre les monomères acides comme l'acide acrylique et les monomères basiques comme la 4-vinylpyridine est apparu comme très différent à cause d'interactions spécifiques (liaisons hydrogènes). Dans les deux cas cependant, des particules de taille et morphologie contrôlées ont pu être synthétisées avec succès. L'influence de plusieurs paramètres comme la taille du macroamorceur, sa concentration, ou encore l'ajout d'un coamorceur sur les propriétés du latex ont été décrites. Il en ressort que ce dernier paramètre permet l'obtention de particules fonctionnelles, sphériques, et stables dans une grande gamme de tailles allant de 75 nm à 20 µm de diamètre. La possibilité de réticuler ces particules ainsi que de les teinter grâce à un colorant polymérisable a aussi été démontrée. Finalement nous disposons à la fin de cette première partie d'un outil simple et efficace pour réaliser des colloïdes fonctionnels, contrôlés et stables, en une seule étape et directement dans les milieux peu polaires.

Dans une deuxième partie, l'outil mis au point précédemment a été utilisé pour la synthèse de particules électrophorétiques hybrides à partir de pigments inorganiques. Une étude sur

les moyens de dispersion des pigments inorganiques préalablement à l'encapsulation a été réalisée. Trois voies sont apparues comme efficaces : la modification de la surface du pigment par greffage d'une molécule organique, l'utilisation d'un tensioactif et l'enrobage par une couche d'oxyde de silice. Puis l'encapsulation de  $\text{TiO}_2$ , notre pigment modèle, a été mise en place dans le toluène et l'octane en reprenant les mêmes monomères acidobasiques que précédemment. Des particules hybrides stables de  $\text{TiO}_2$ /P4VP avec une morphologie framboise ont été ainsi obtenues de manière reproductible. Il a aussi été montré que l'encapsulation n'est pas influencée par la nature de l'oxyde métallique employé d'où la synthèse des encres de plusieurs couleurs. En revanche, la taille du pigment a une grande influence sur la morphologie finale des particules (cœur-écorce inversé) et la stabilité du système. La taille optimale du pigment a été trouvée optimale entre 100 et 200 nm. D'autres expériences ont prouvé ultérieurement que la quantité maximale de polymère enrobable est fonction de la taille du pigment (42% pour le  $\text{TiO}_2$ ). Finalement l'influence de l'affinité pigment/polymères et ses effets ont été étudiés. Il apparaît que la morphologie des hybrides est directement impactée par son augmentation et le passage de particules framboise à des cœur-écorce a pu ainsi être observé. L'encapsulation du  $\text{TiO}_2$  à l'aide des monomères acryliques a posé plus de difficultés mais la modification de la surface des pigments par le méthacrylate de (triméthoxysilyl)propyle a permis d'obtenir des particules hybrides possédant plus de 30% de polymère à leur surface.

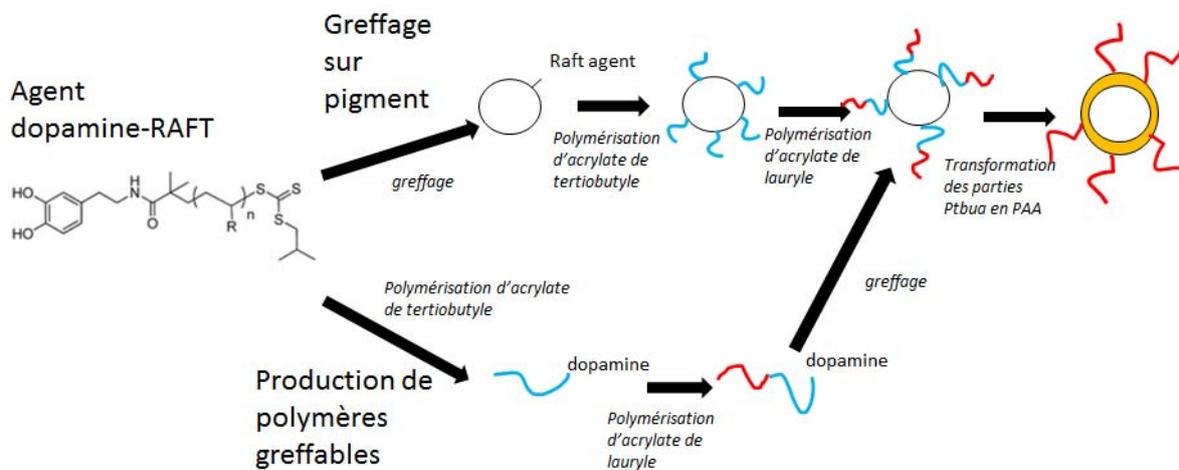
Les difficultés rencontrées nous ont fait développer une seconde technique, cette fois en milieu polaire où des particules cœur-écorce bien définies ont été obtenues. La stabilisation en milieu apolaire de ces dernières a été abordée mais doit encore être améliorée. L'étude du comportement électrophorétique des particules synthétisées a montré l'existence en milieu apolaire d'une mobilité pour les particules à base de P4VP. Pour les particules chargeables négativement, seules celles synthétisées en milieu polaire montrent un potentiel zéta clairement négatif de -45mV. L'étude a révélée également que les appareils de zétamétrie classiques ne sont pas adaptés pour caractériser de telles particules en milieu apolaire à cause de la faiblesse des champs électriques appliqués. A l'heure actuelle, seul l'emploi d'un pixel électrophorétique spécialement fabriqué au laboratoire permet d'obtenir une réponse concluante : l'emploi d'une encre électrophorétique constituée de

deux particules a permis d'afficher deux couleurs bien contrastées avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde.

Dans la dernière partie, le manque d'innovation au niveau de la technologie pouvant aboutir à la production d'afficheur couleur est pointée du doigt et une nouvelle solution est proposée avec l'utilisation de particules magnéto-électrophorétiques permettant d'introduire un deuxième stimulus au sein de l'encre électrophorétique. Cette nouvelle fonctionnalité doit permettre le déplacement sélectif d'au moins quatre particules au sein de la même encre. La faisabilité de la synthèse de ces colloïdes a été mise en évidence par la réalisation d'un ferrofluide puis son encapsulation dans un latex polymère en utilisant la technique de la miniémulsion. L'encapsulation d'un latex de polystyrène par du  $\text{TiO}_2$  ou du CdS a aussi été réalisée grâce à un procédé sol gel. Le prochain défi sera l'application du procédé sol-gel au latex magnétique et à son encapsulation dans le polymère fonctionnel. En parallèle, une collaboration avec l'IETR a permis la réalisation d'une partie du dispositif électronique permettant la production d'un démonstrateur. L'utilisation d'une résine photosensible et la création de TFTs à base de silicium microcristallin permettant la commande du dispositif sont les principaux résultats de cette collaboration. L'introduction d'encres électrophorétiques dans des plaques pixellisées a permis de caractériser la bonne stabilité de la réponse optique au cours des cycles d'inversion de tension de l'afficheur. Finalement l'obtention d'un temps de réponse des particules électrophorétiques inférieur à 1s pour des tensions de commande de 10V semble adéquate au vu de l'application visée.

En conclusion, nos objectifs initiaux ont été atteints en grande partie. Nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse pour la production de particules électrophorétiques ainsi qu'une nouvelle possibilité pour envisager la couleur sur les dispositifs EPIDs, la réalisation de cette dernière solution étant encore en cours. La production d'un démonstrateur a aussi été commencée mais son obtention nécessite de plus amples travaux tant dans la partie électronique que dans la partie amont dont le procédé de remplissage par une encre électrophorétique totalement fonctionnelle.

Les perspectives que nous pouvons dégager pour la suite de ce sujet sont nombreuses et variées vu l'étendue du sujet. Il faudrait continuer d'améliorer la synthèse des particules négatives, soit en terminant l'optimisation des synthèses en milieux polaires ou apolaires déjà étudiées, soit en utilisant d'autres techniques comme l'émulsion inverse ou encore la microfluidique. En effet, cette dernière peut permettre grâce à des phénomènes physico-chimiques de former des particules très contrôlées et est déjà bien maîtrisées pour la formation de sphères polymériques de compositions variées. Une autre possibilité est la synthèse de macroamorceurs greffés ou polymères greffables directement sur le pigment (fig.1).



**Fig.1** Schéma de l'utilisation possible d'un amorceur possédant une fonction greffable sur les pigments inorganiques.

La formulation de l'encre électrophorétique représente une des perspectives les plus importantes afin d'obtenir des encres bistables, ayant une réponse et un contraste optimal à l'affichage. Cette formulation implique une étude approfondie des paramètres de l'encre électrophorétique (concentration en particules, milieu électrophorétique,...) et des additifs pouvant lui être ajoutés. Elle demande également le développement des moyens de caractérisation qui pourront permettre de quantifier de manière chiffrée les performances des encres. Enfin les parties électroniques et l'ingénierie du dispositif nécessitent d'être encore développées afin de pouvoir produire des prototypes d'afficheurs noir et blanc ainsi que couleur.

De plus, même si toute les recherches que nous avons et voulons continuer à effectuer ont pour but de créer un afficheur pouvant tenir la comparaison avec les liseuses numériques actuelles, nous croyons que la technologie EPID est plus destinée à pénétrer le marché du coté des affichages grandes surfaces (panneau publicitaires). La résolution, les temps de réponses, et la tailles de ces dispositifs impliquant moins de contraintes que dans le cas d'afficheurs conçus pour le grand public, la transition vers ces types d'applications sera facilitée au vu des résultats produits par notre recherche.



---

---

# Annexes

---

---



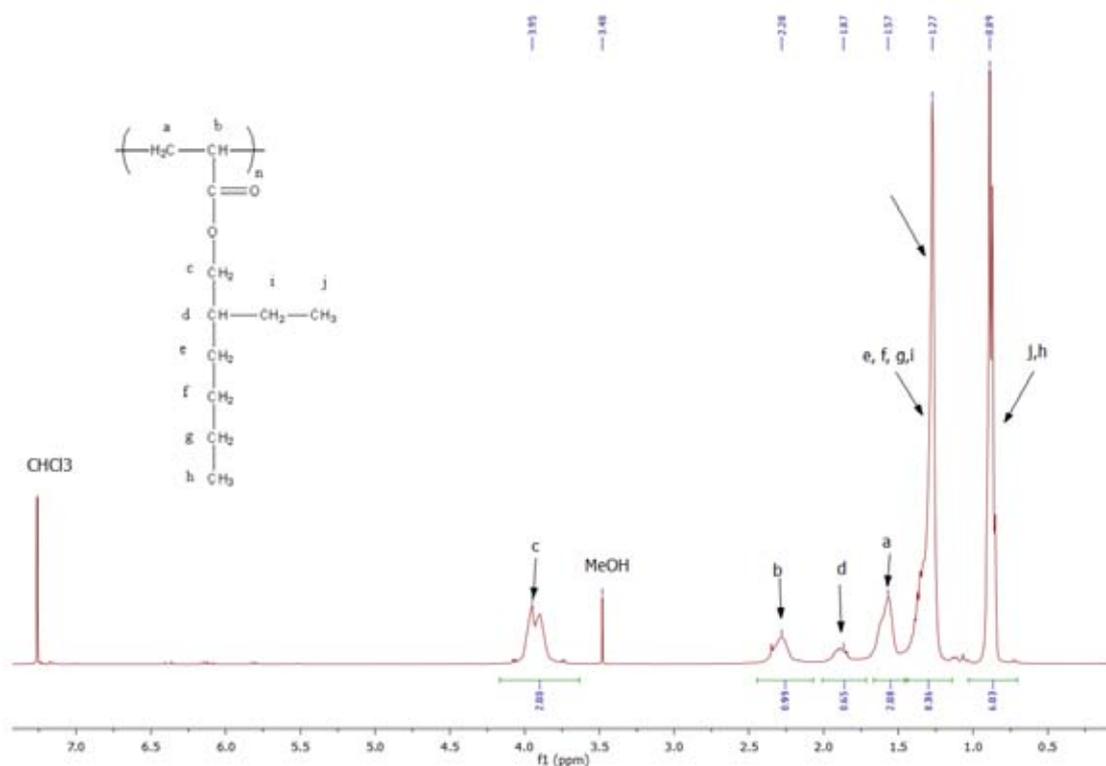


Fig. A01 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400MHz), spectre du macroamorceur  $\text{Ma}(\text{EHA})_1$ .

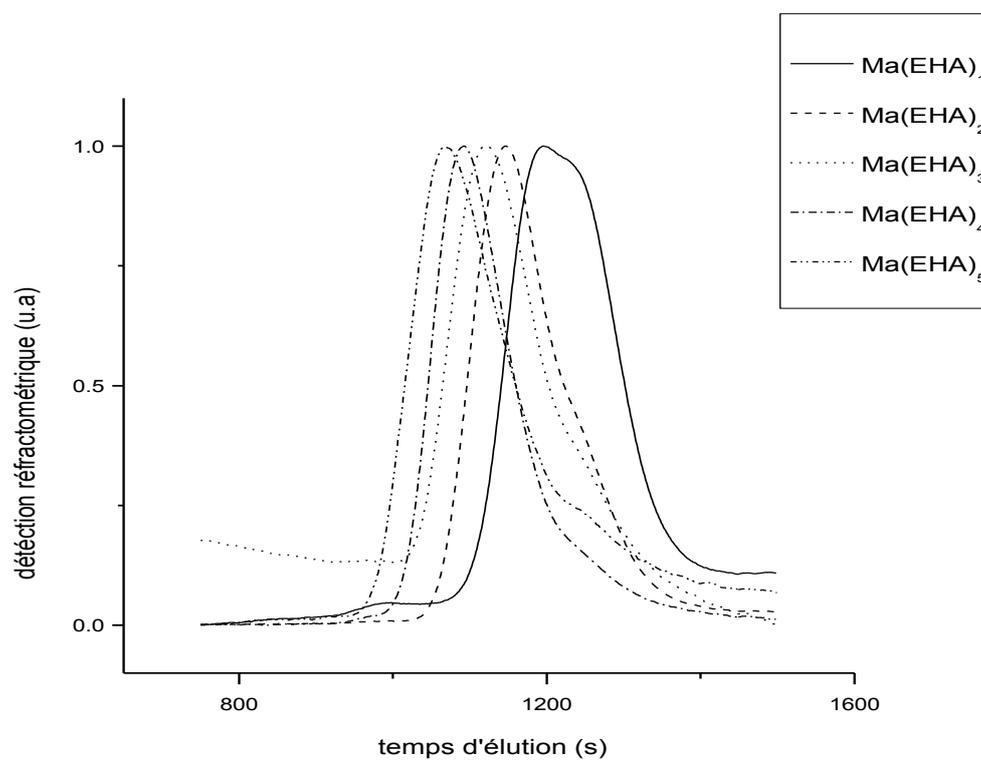


Fig. A02 Caractérisation SEC dans le THF des macroamorceurs  $\text{Ma}(\text{EHA})_n$  suivie par détection RI.

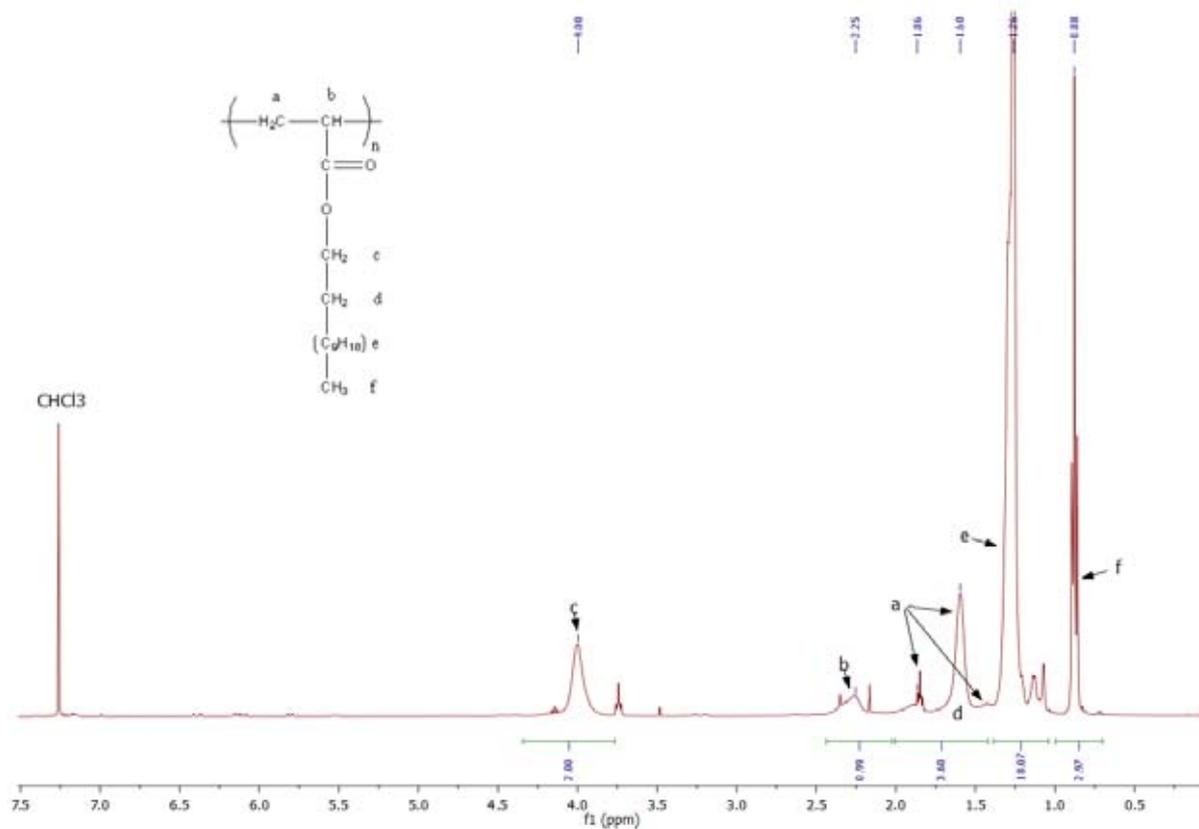


Fig. A03 RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>; 400MHz), spectre du macroamorceur  $\text{Ma(AL)}_1$ .

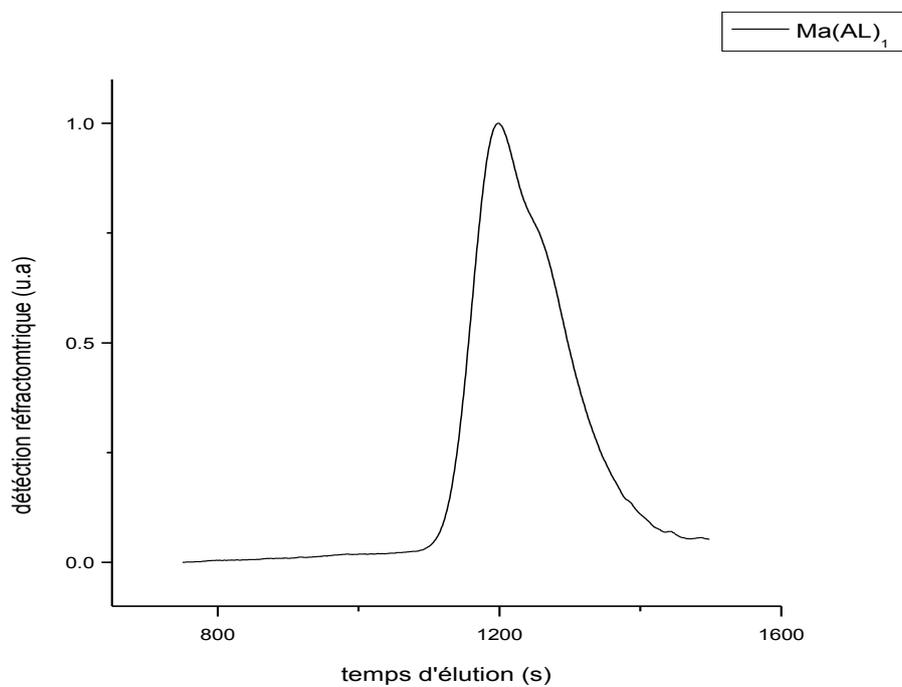


Fig. A04 Caractérisation SEC dans le THF du macroamorceur  $\text{Ma(AL)}_1$  suivie par détection RI.

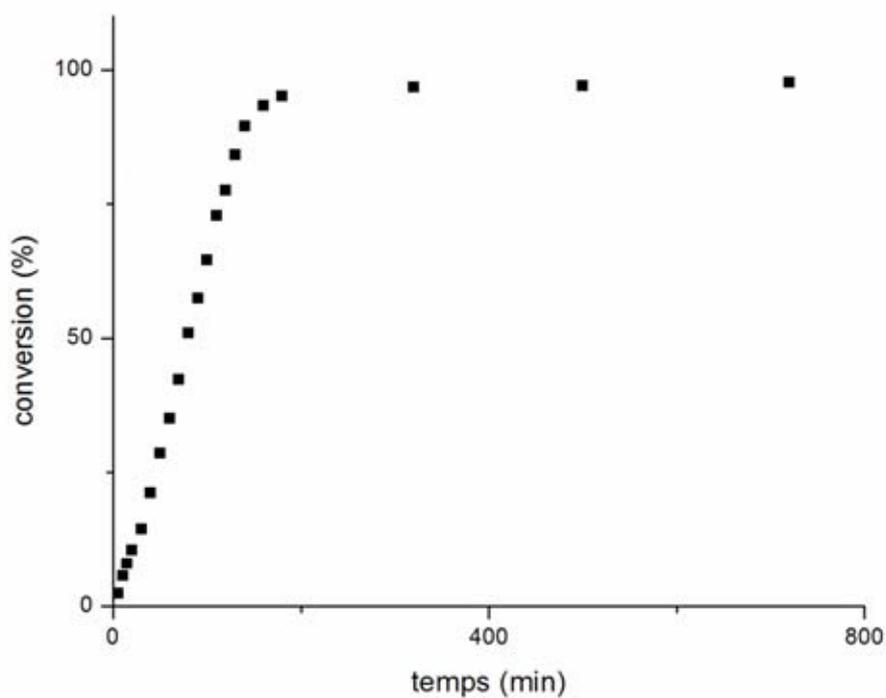


Fig. A05 Conversion en fonction du temps de la réaction de polymérisation de la 4VP dans le toluène en présence de macroamorceur  $Ma(EHA)_1$ .

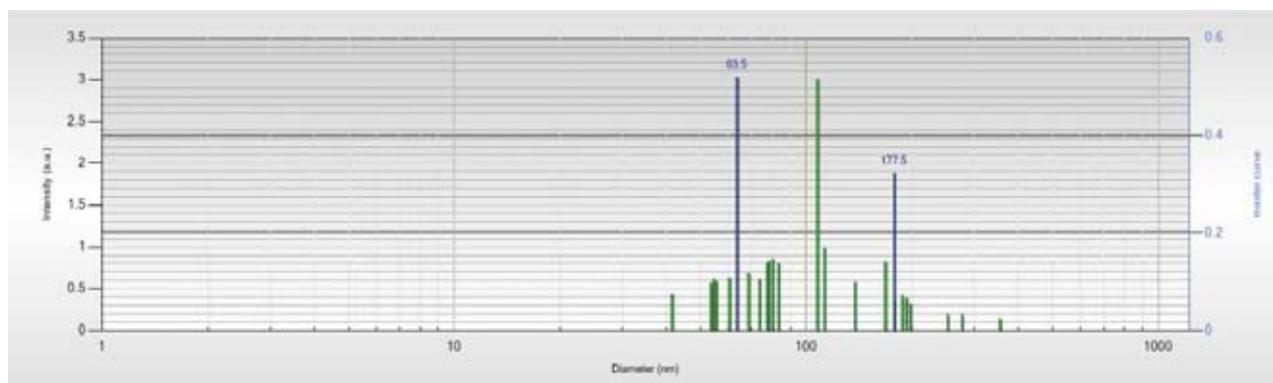


Fig. A06 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon S1 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

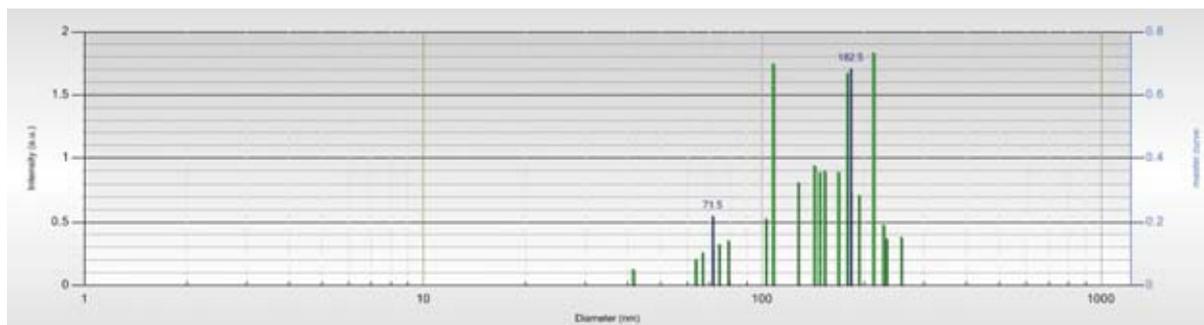


Fig. A07 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon S2 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

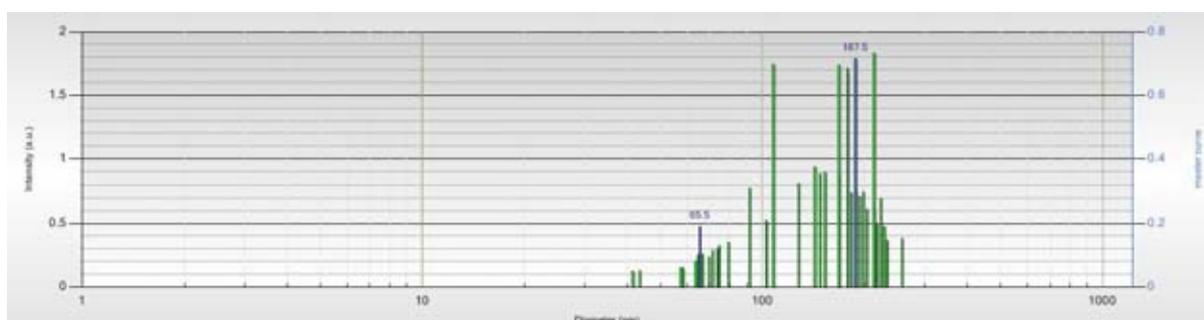


Fig. A08 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon S3 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

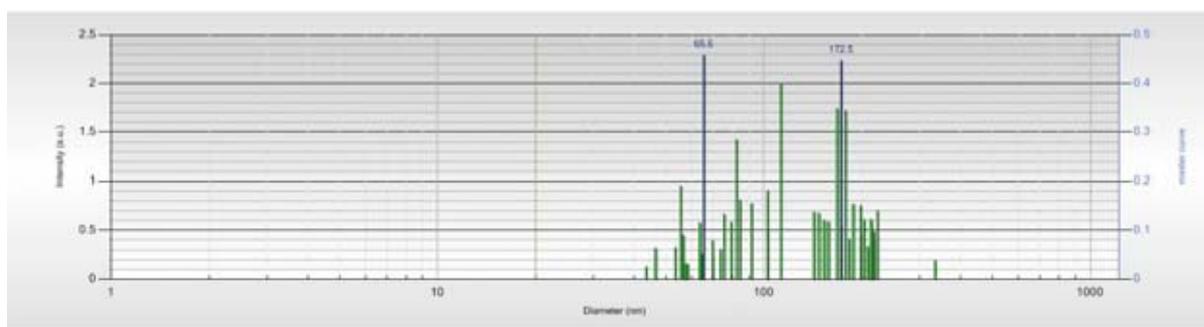


Fig. A09 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon S4 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

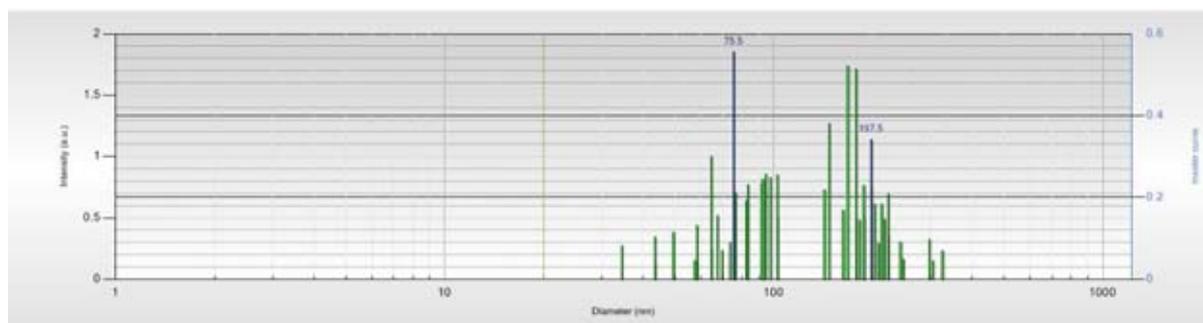


Fig. A10 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon S5 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

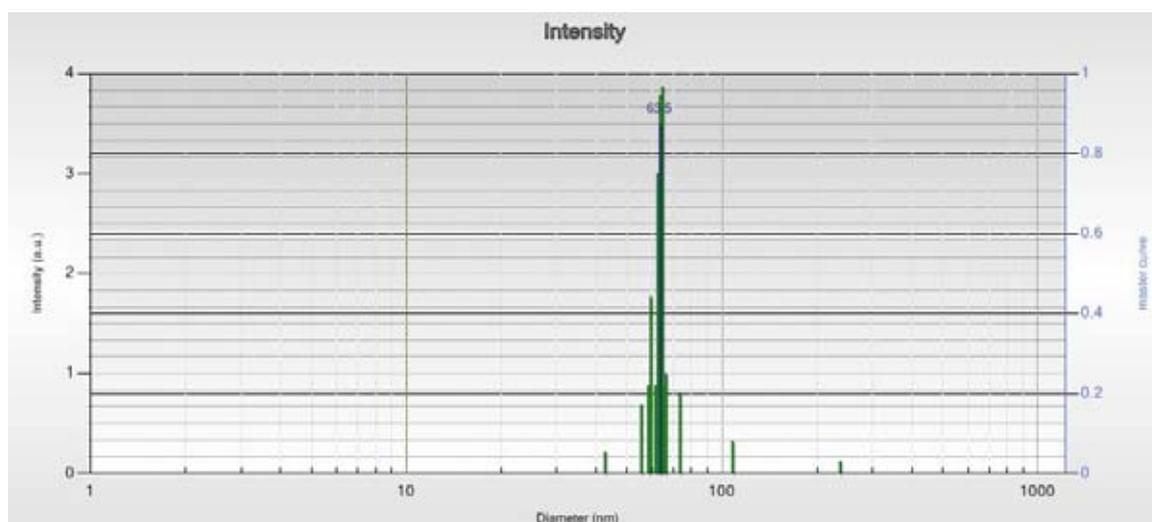


Fig. A11 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D1 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

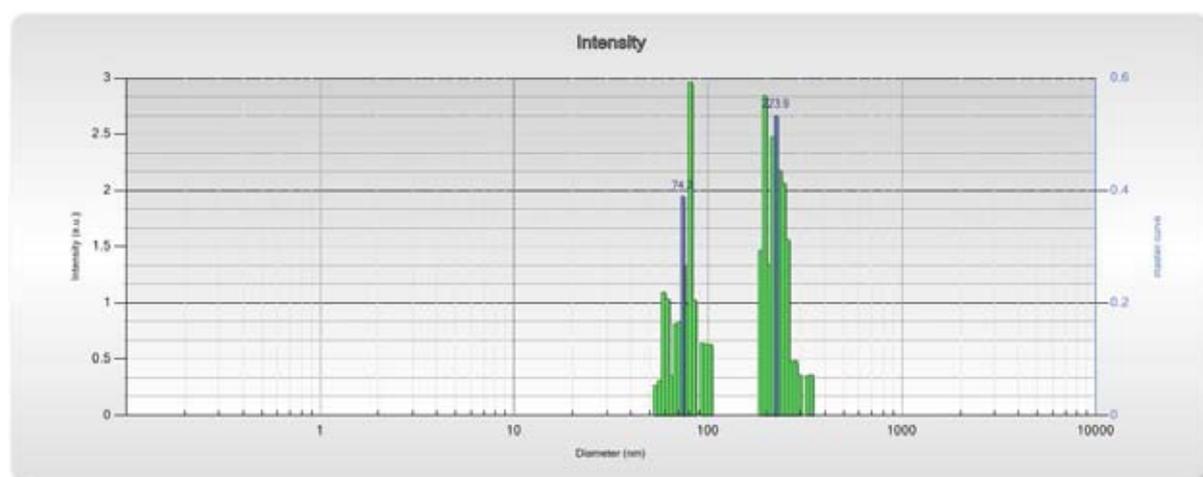


Fig. A12 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D2 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

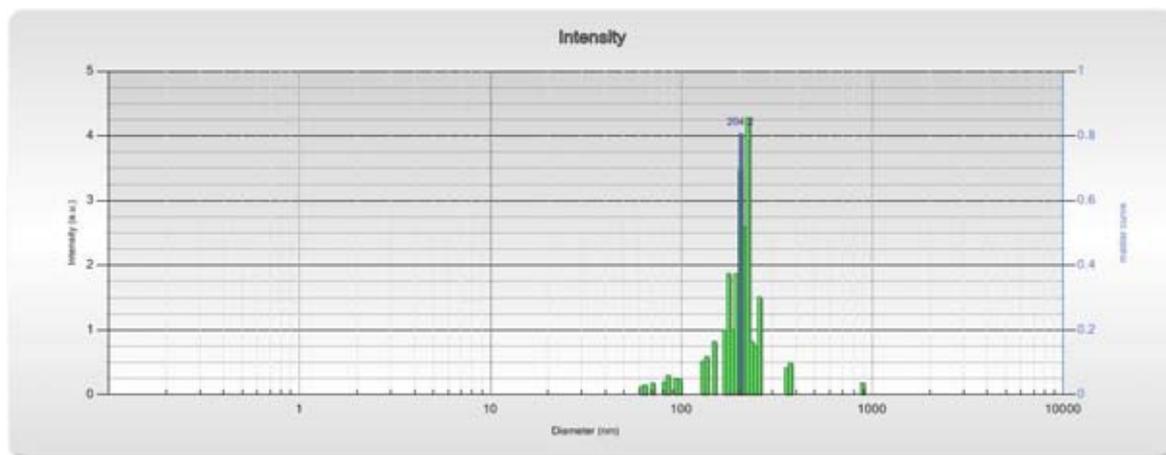


Fig. A13 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D3 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

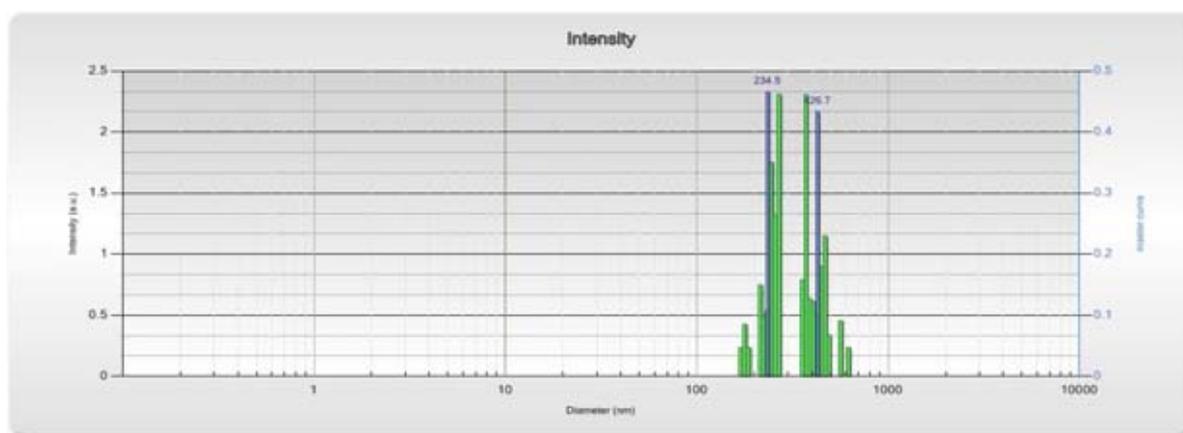


Fig. A14 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D4 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

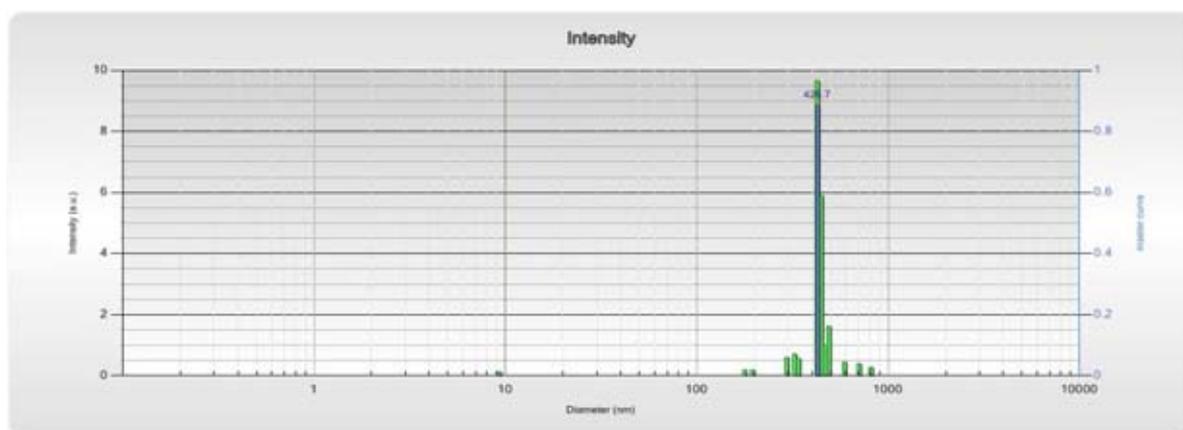


Fig. A15 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D5 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

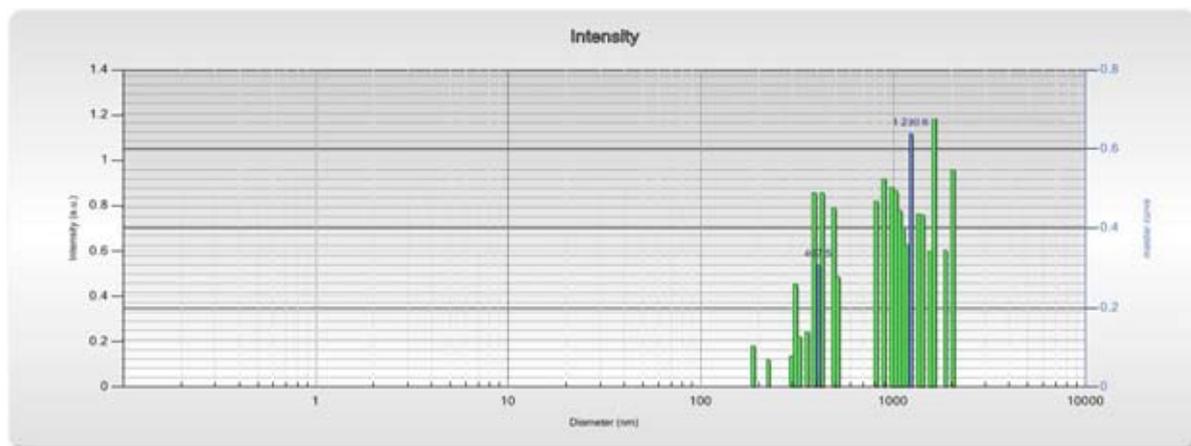


Fig. A16 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D6 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

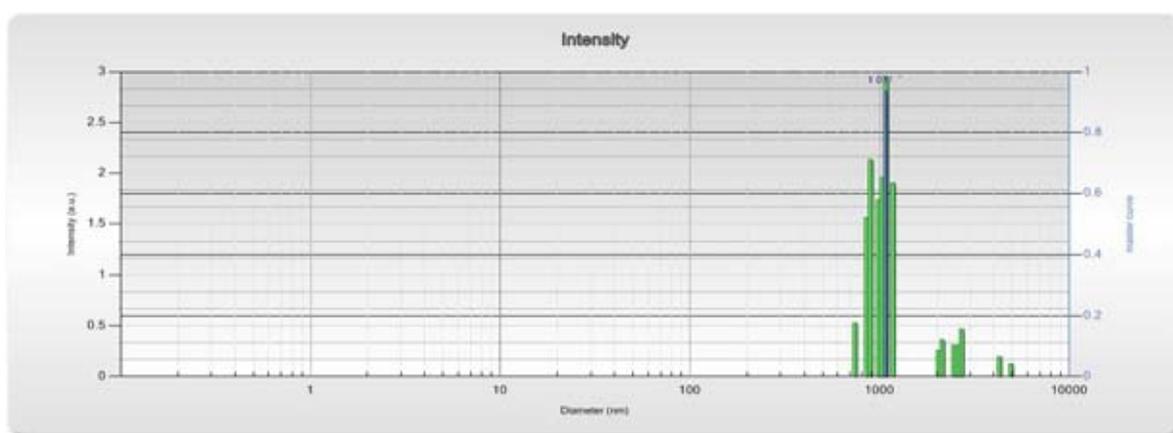


Fig. A17 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D7 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

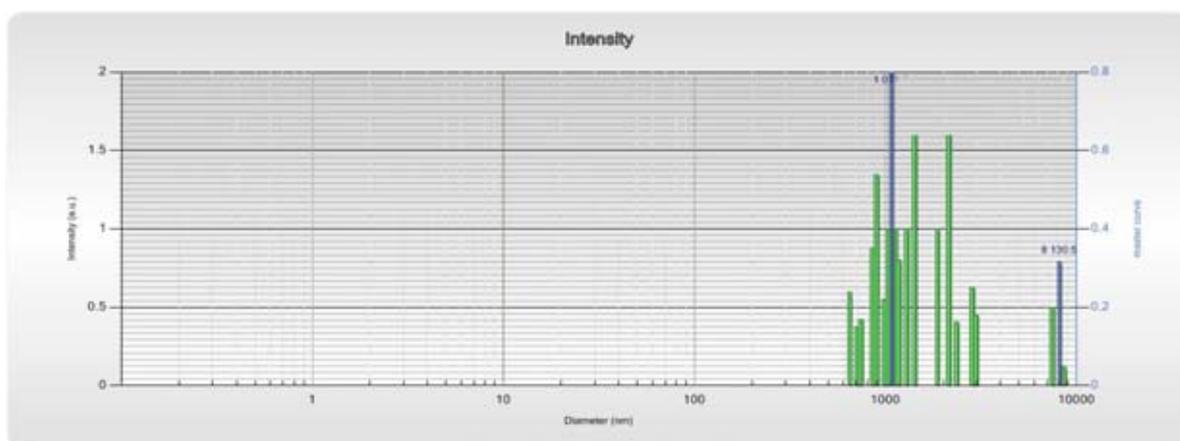


Fig. A18 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon D8 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

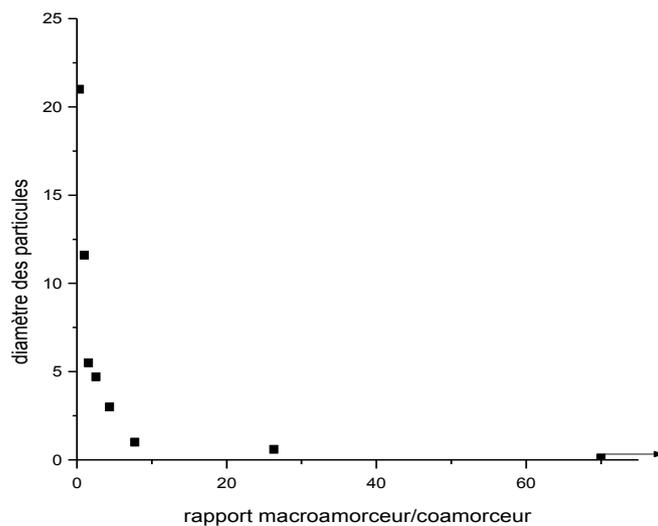


Fig.A19 Profil de croissance du diamètre des particules en fonction du rapport  $\frac{\text{macroamorceur}}{\text{coamorceur}}$ .

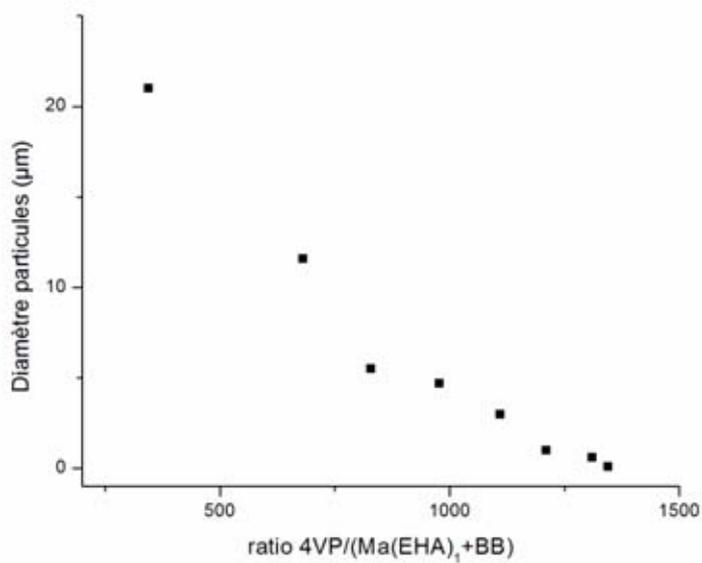


Fig.A20 Profil de croissance du diamètre des particules en fonction du rapport  $\frac{[4VP]}{\text{amorceurs}}$ .

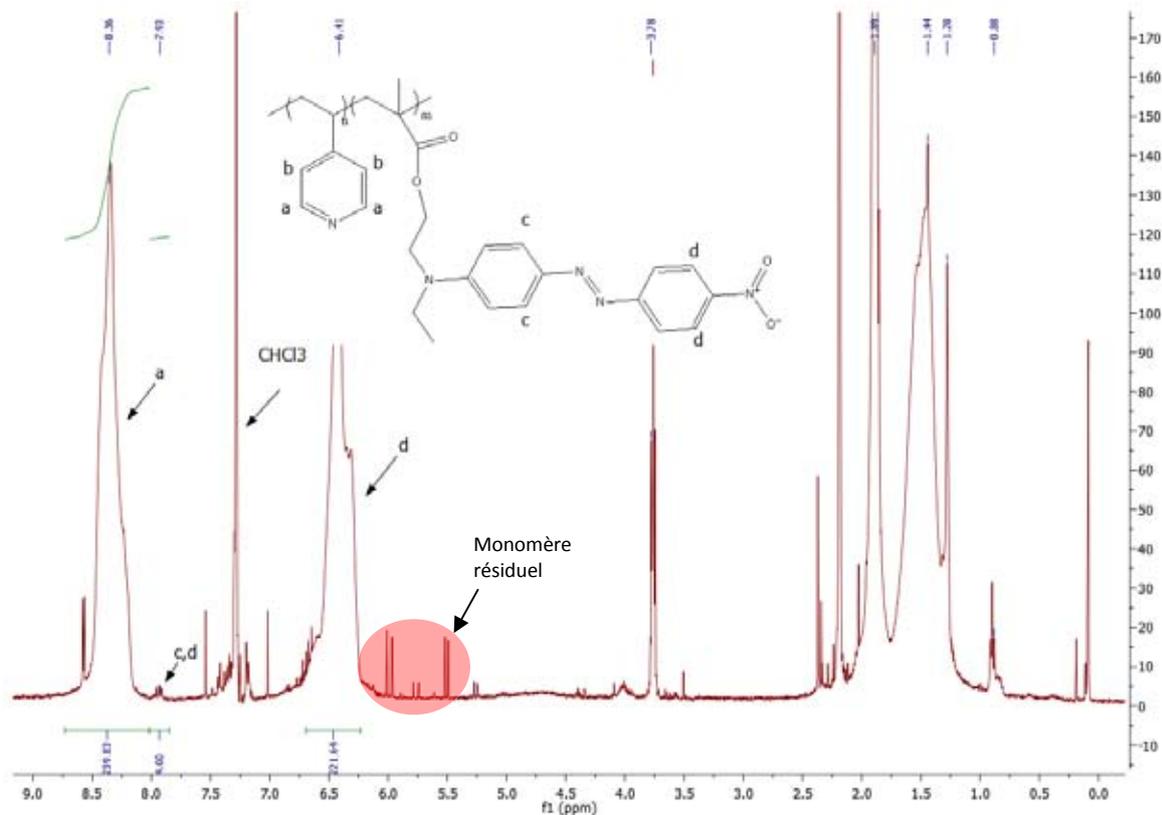


Fig. A21 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400MHz), spectre de  $P(4\text{VP-co-red disperse 1 méthacrylate})$  réalisé avec le macroamorceur  $\text{Ma}(\text{AL})_1$ .

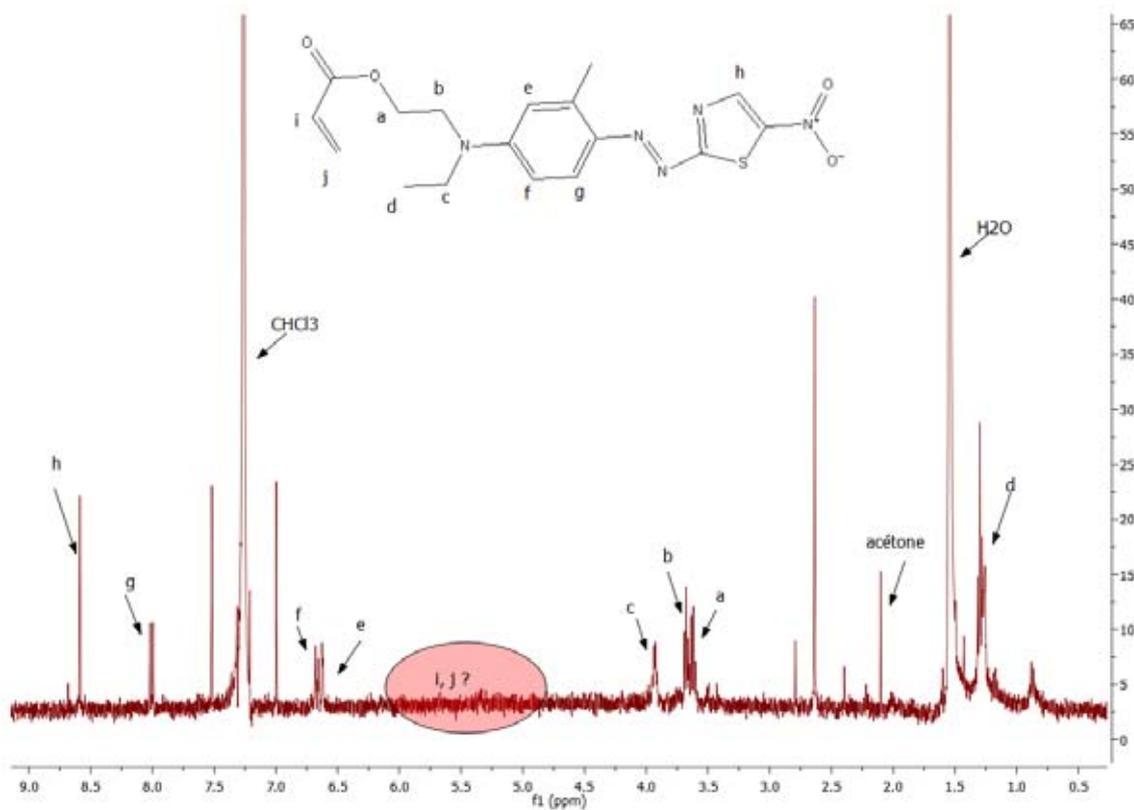


Fig. A22 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400MHz), spectre de disperse blue 106 « modifié »

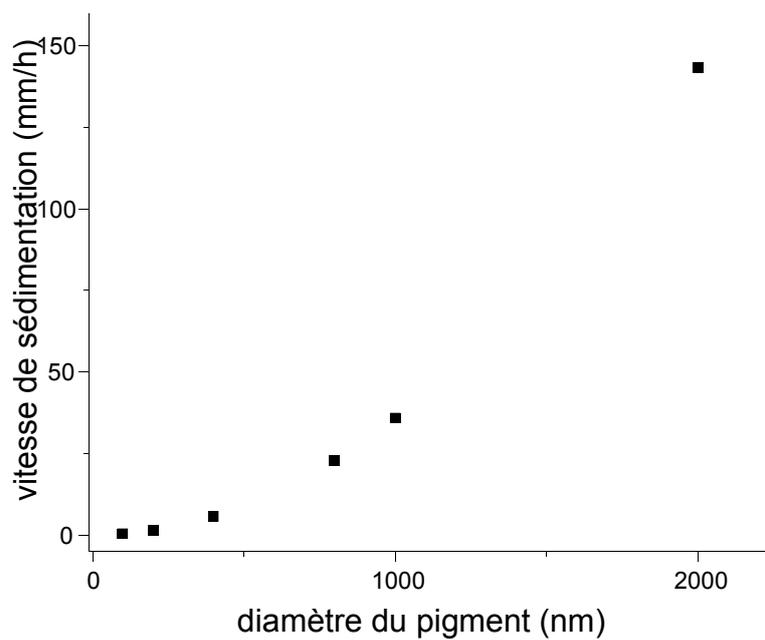


Fig.A23 Variation de la vitesse de sédimentation en fonction de la taille pour une particule de  $\text{TiO}_2$  enrobée de 50% de polymère (% auquel la vitesse est minimale).

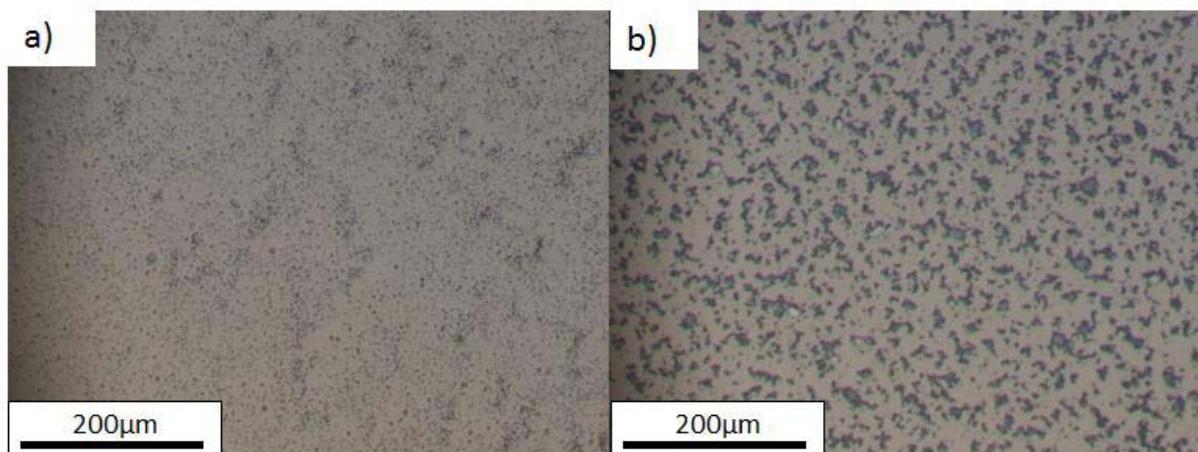


Fig.A24 Microscopie optique de  $\text{TiO}_2$ -TPM dans a) le toluène, b) l'octane

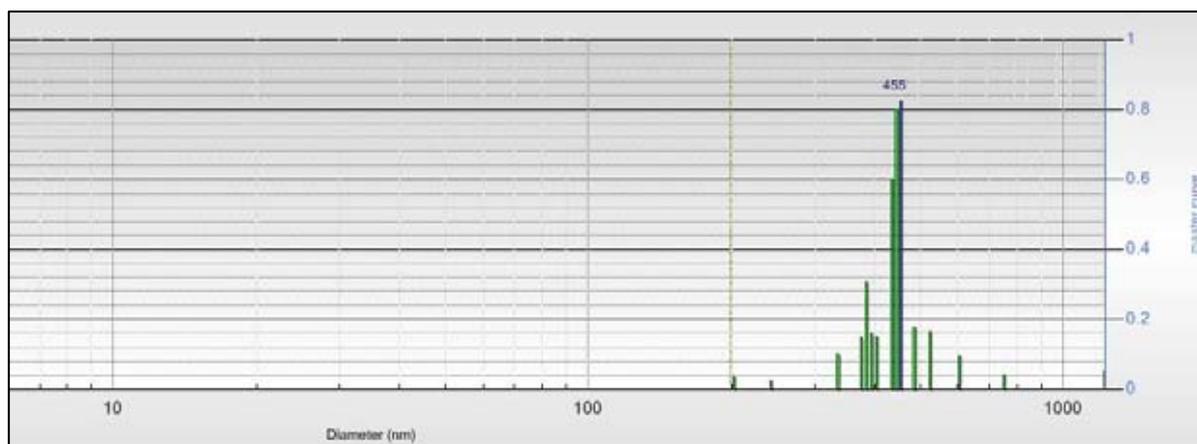


Fig. A25 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon E1 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

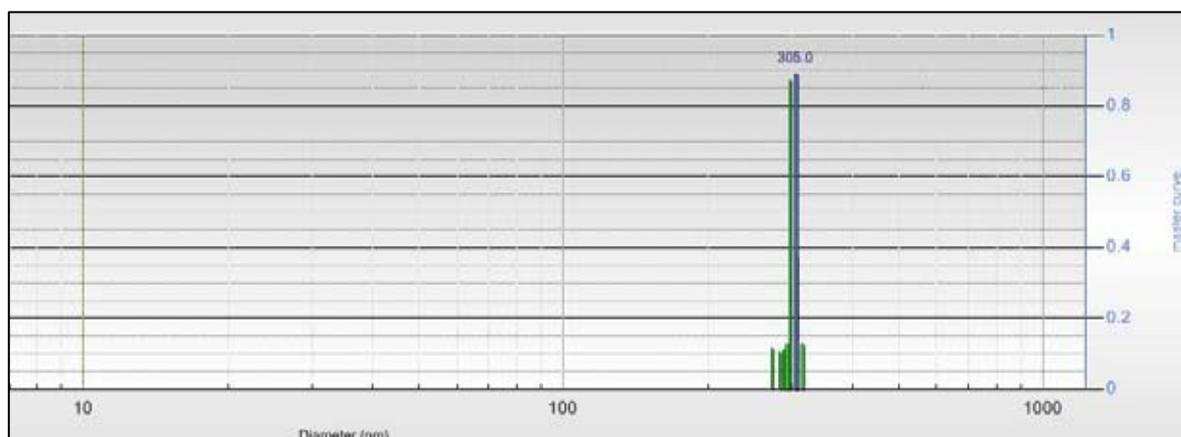


Fig. A26 Diffusion dynamique de la lumière de l'échantillon E5 ; (en vert) mesure statistique de la taille des particules ; (en bleu) taille des particules obtenue en moyennant toutes les données brutes des mesures statistiques puis en appliquant l'algorithme de calcul. Les mesures ont été faites à 25°C dans le toluène.

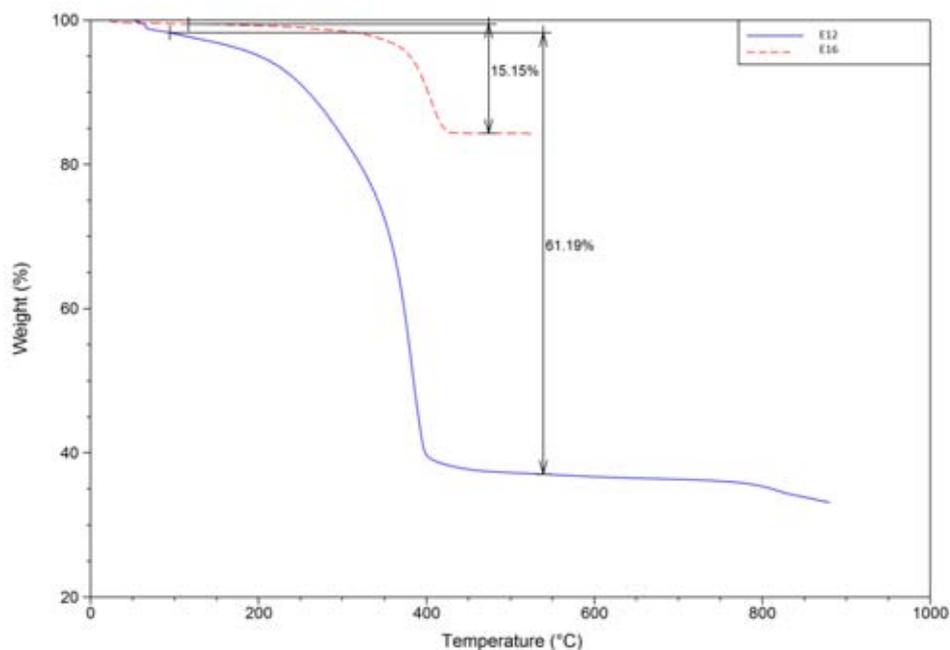


Fig.A27 Analyse ATG sous azote de particules hybrides Rouge110M/P4VP (E12) et Bleu 45750/P4VP (E16)

Calcul de la masse volumique de l'hybride :

$$\rho_{\text{hybride}} = \frac{m_{\text{pigment}} + m_{\text{polymère}}}{V_{\text{pigment}} + V_{\text{polymère}}} = \frac{m_{\text{pigment}} + \frac{\text{perte de masse polymère}}{\text{résidu inorganique}} \cdot m_{\text{pigment}}}{\frac{m_{\text{pigment}}}{\rho_{\text{pigment}}} + \frac{m_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{polymère}}}}$$

$$= \frac{1 + \frac{\text{perte de masse polymère}}{\text{résidu inorganique}}}{\frac{1}{\rho_{\text{pigment}}} + \frac{\text{perte de masse polymère}}{\text{résidu inorganique}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{polymère}}}}$$

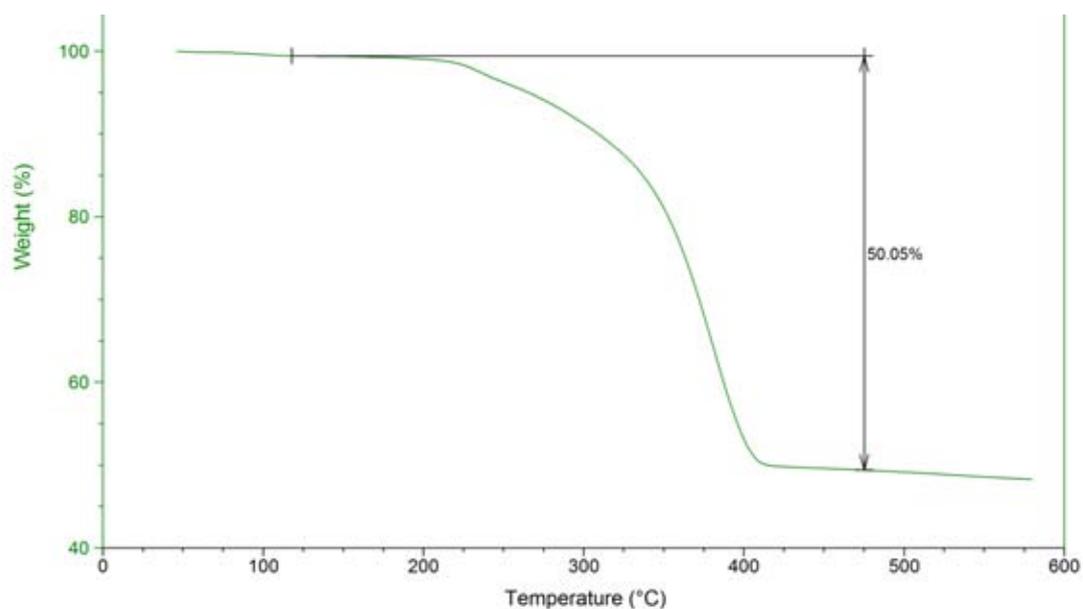


Fig.A28 Analyse ATG sous azote de particules hybrides de  $\text{TiO}_2$ -TPM/P(MMA-co-AA), E32

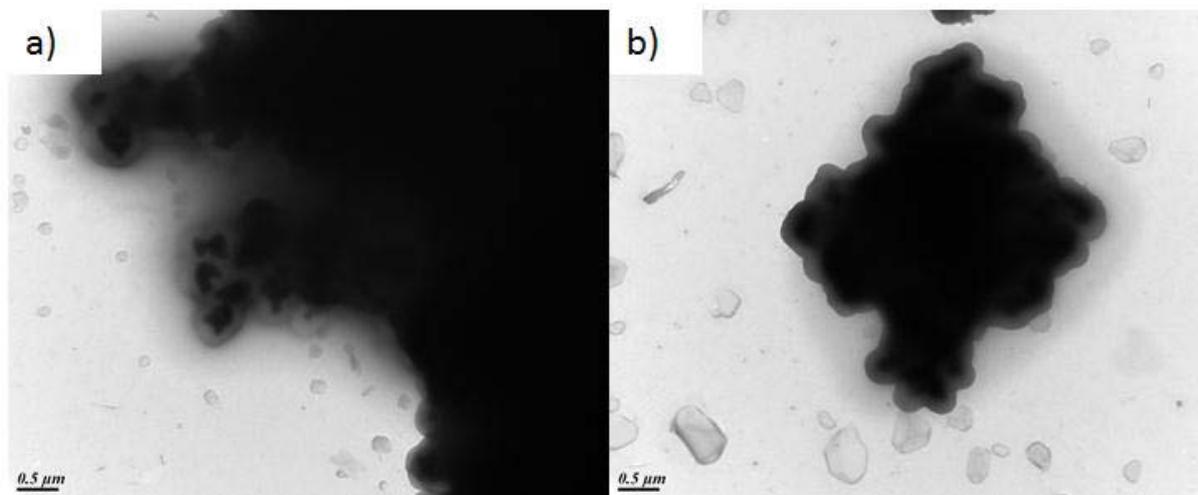


Fig.A29 Images TEM de particules de  $TiO_2$ -TPM/P(MMA-AA)-g-PDMS

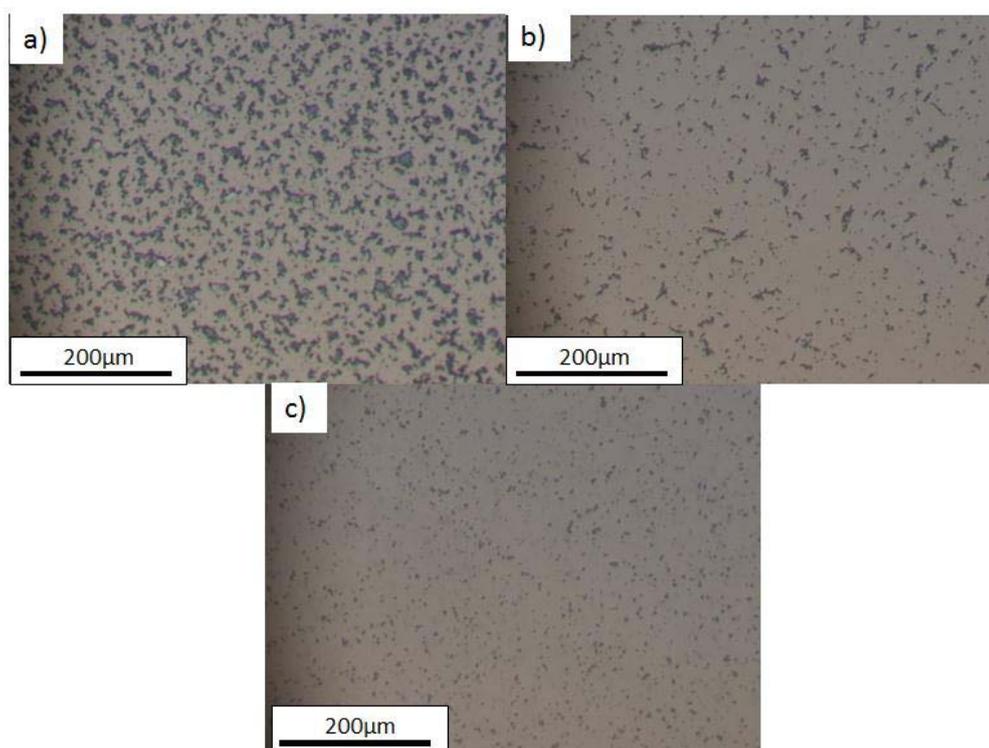


Fig.A30 Image de microscopie optique dans l'octane de particule de a)  $TiO_2$ -TPM, b)  $TiO_2$ - $SiO_2$ -TPM, c)  $TiO_2$ -TPM + Span 80

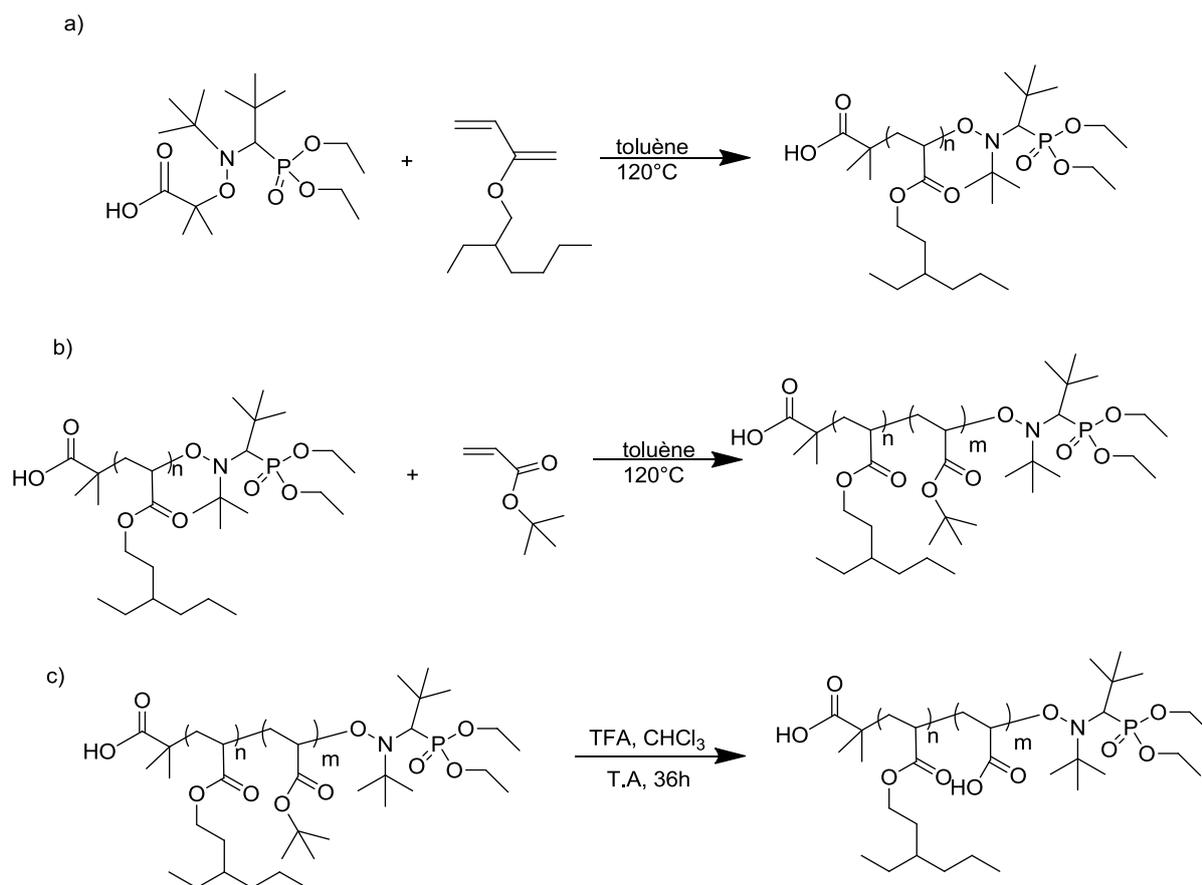


Fig.A31 Schéma de synthèse de macroamorceurs  $pol(EHA-b-AA)$  a) synthèse du bloc PEHA, b) synthèse du dibloc  $pol(EHA-b-tBuA)$ , c) déprotection du bloc PtBuA.

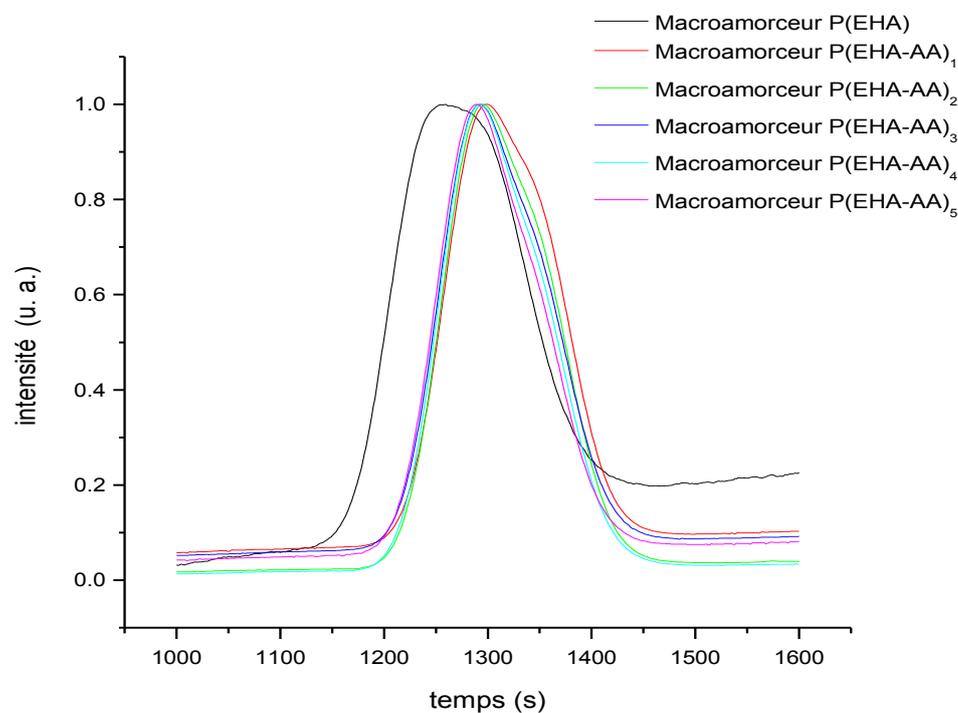


Fig.A32 caractérisation SEC dans le THF des macroamorceurs  $P(EHA-b-AA)$  suivie par détection RI.

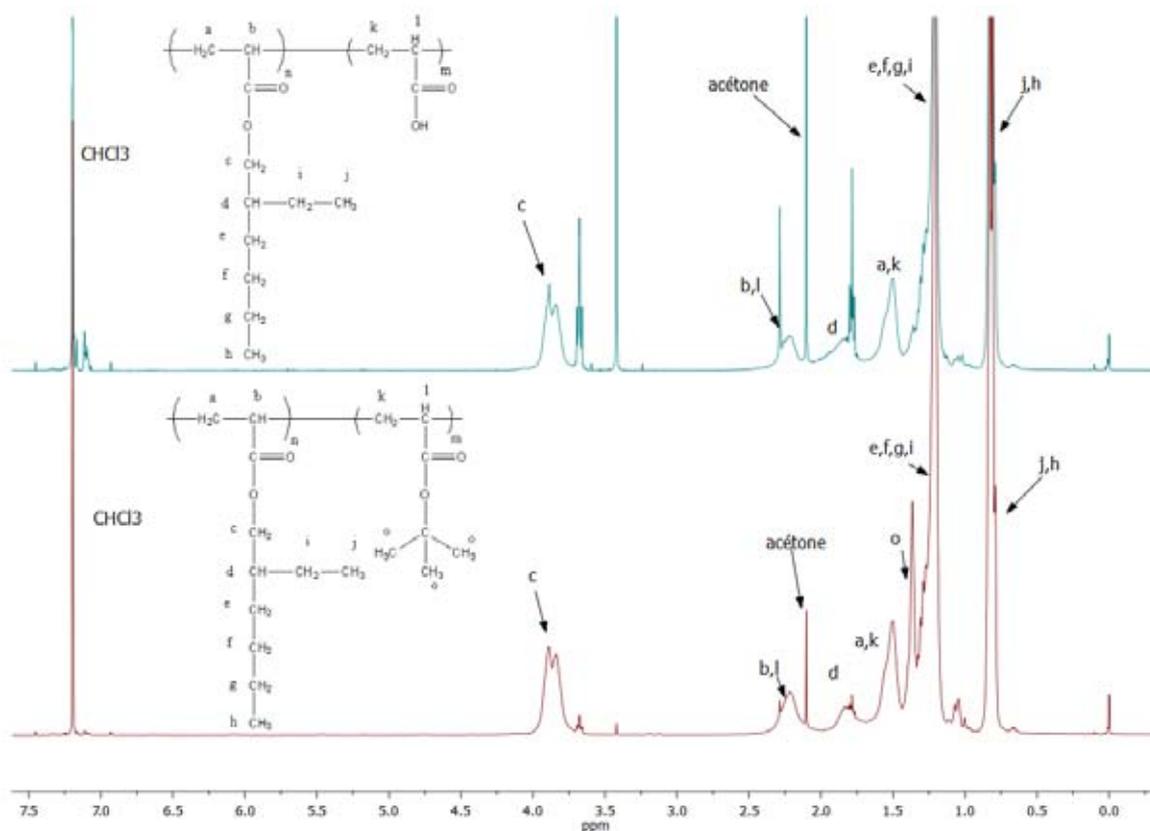


Fig.A33 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz), spectre du macroamorceur  $\text{P}(\text{EHA-tBuA})$  et  $\text{P}(\text{EHA-AA})$  obtenu par déprotection du précédent. La disparition du pic des groupements tertibutyles situé à  $\delta=1,36\text{ppm}$  indique la transformation des motifs acrylate de tertibutyle en acide acrylique.

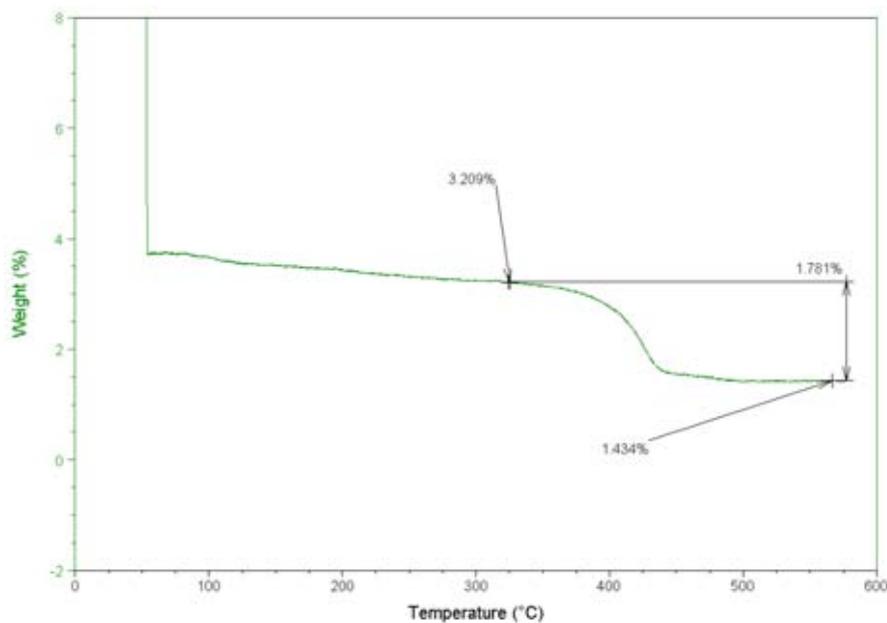
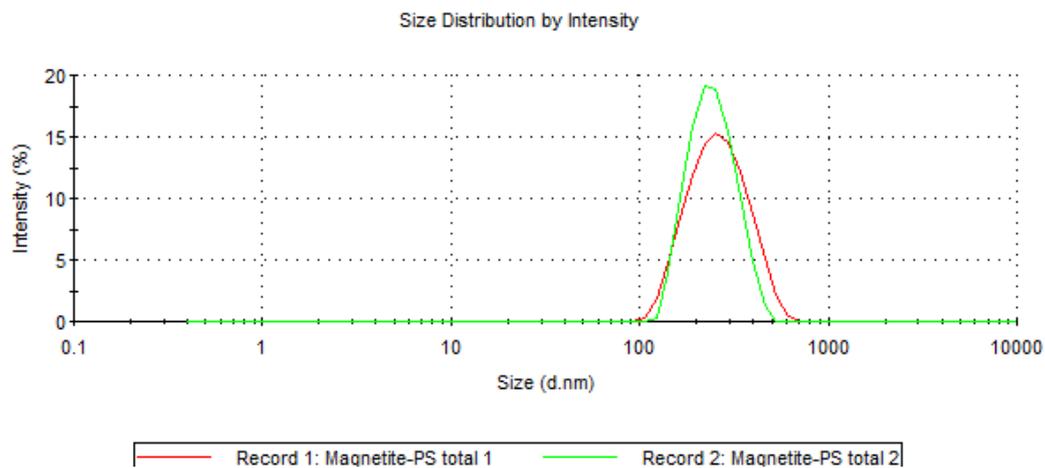
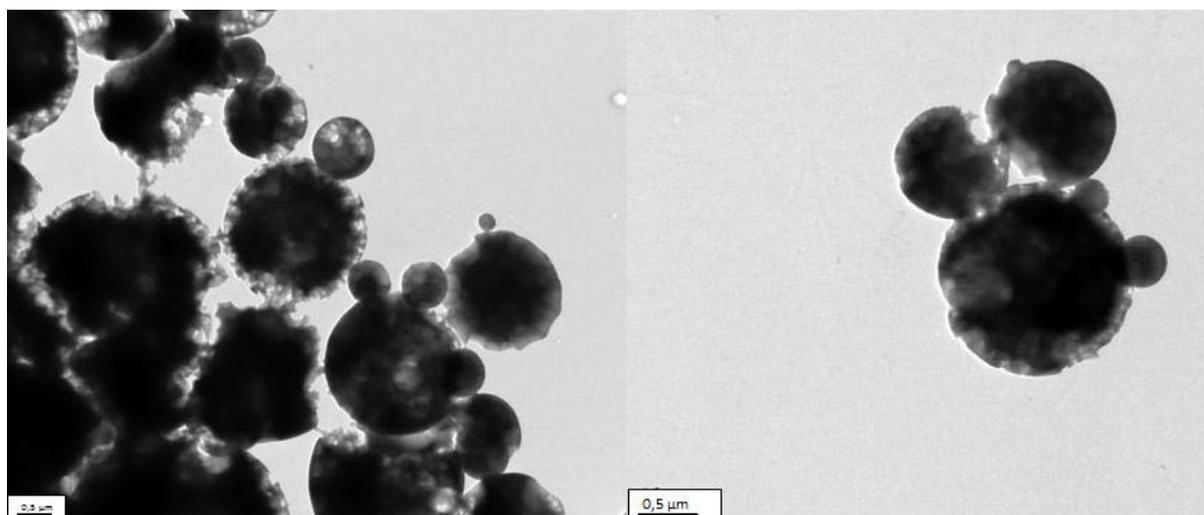


Fig.A34 Analyse ATG sous azote d'un latex magnétite/PS, la perte de masse avant  $100^{\circ}\text{C}$  correspond au solvant. Le pourcentage de magnétite dans le latex est calculé à partir de la perte de masse vers  $400^{\circ}\text{C}$  et le résidu inorganique à  $600^{\circ}\text{C}$ .

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 229,0	<b>Peak 1:</b> 248,2	100,0	68,96
<b>Pdl:</b> 0,092	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,947	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Result quality :</b> Good			



*Fig.A35 Diffusion dynamique de la lumière d'un latex magnétique synthétisé par miniémulsion. La mesure a été effectuée à 25°C dans l'eau.*



*Fig.A36 Images de microscopie TEM d'un latex magnétique/PS formé à l'aide de tween 80 à la place du SDS en tensioactif.*

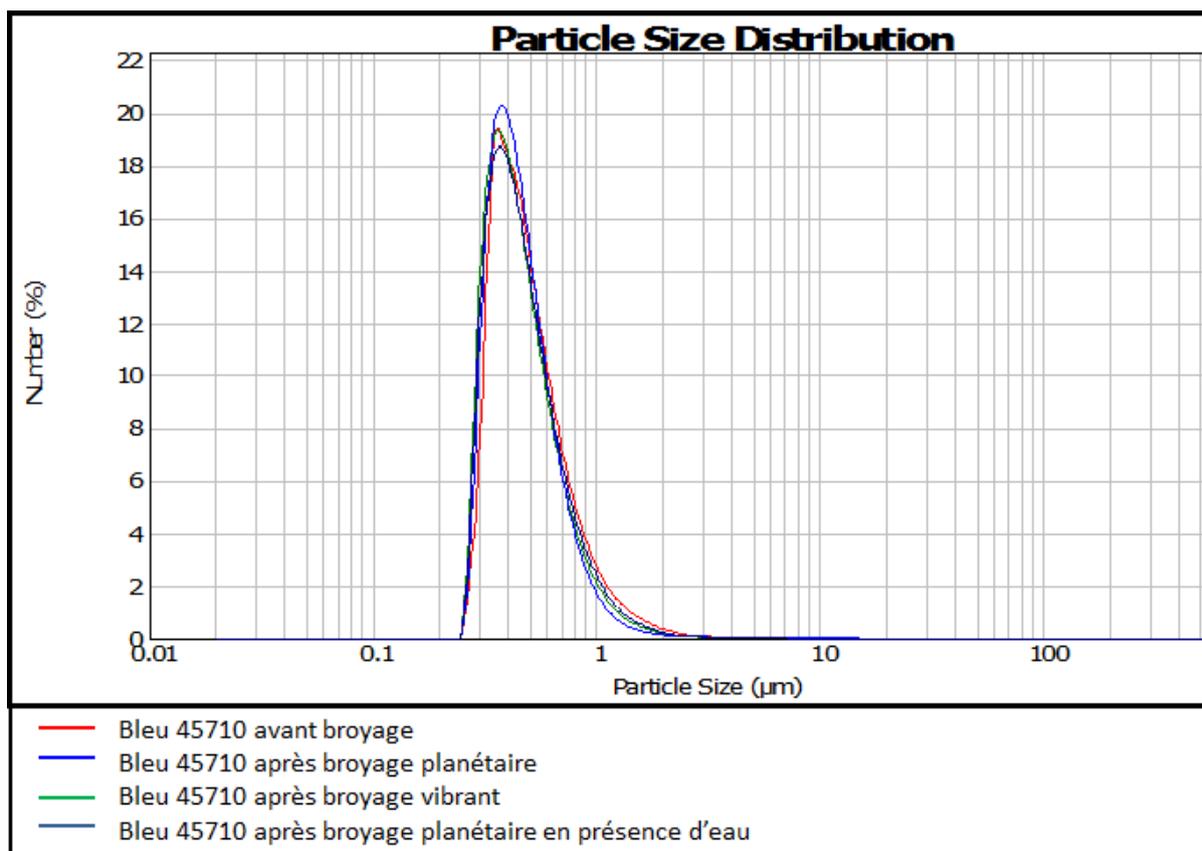


Fig.A37 Granulométrie du pigment bleu 45710 avant et après différentes techniques de broyage.

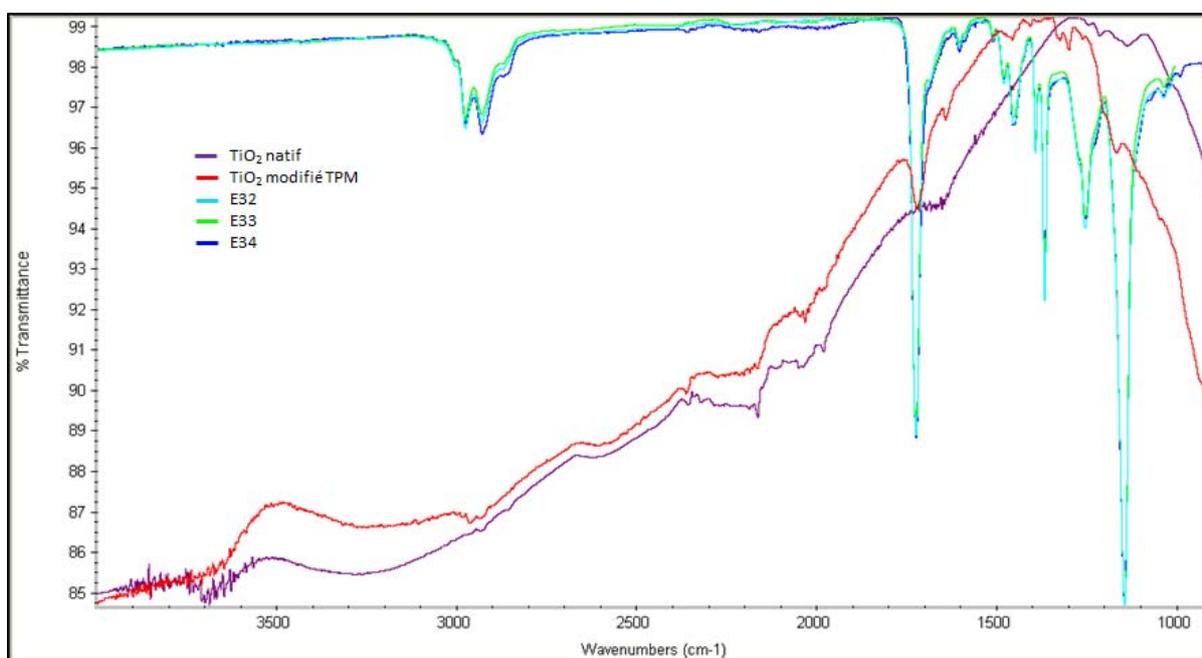


Fig.A38 Analyse infrarouge du  $\text{TiO}_2$  avant et après encapsulation dans l'éthanol par du poly(tBuA-co-DVB).



### **Résumé en français :**

Le partage efficace de l'information est un paramètre clé dans notre société actuelle. Le papier électronique, basé sur le mouvement contrôlé de particules électrophorétiques, semble donc une technologie prometteuse car elle combine les avantages du papier ordinaire (flexibilité, écran réfléchissant) et la capacité d'actualiser les informations sur le même support comme le font les technologies LCD ou OLED. Les encres électrophorétiques sont composées de particules chargées de couleur qui migrent sous un champ électrique entre deux électrodes. En fonction de la position des particules sur le plan frontal, la couleur de l'écran peut être réglée. La conception des particules électrophorétiques sur la base de pigments ou polymères colorés et leur intégration dans des appareils électroniques, ont pu être réalisées au cours de la dernière décennie, mais sont toujours limités à des systèmes électrophorétiques deux couleurs. À ce jour la majorité de ces particules ont été synthétisées dans des milieux aqueux ou alcooliques et la mobilité électrophorétique obtenue par un stabilisant ionique ou par un agent tensio-actif polyélectrolyte. De plus, les particules finales électrophorétiques incorporées dans les appareils électroniques doivent être dispersées dans un milieu organique (huile de paraffine) afin de parvenir à la stabilité souhaitée pour l'affichage, cette étape de dispersion conduisant à une grande variété de problèmes pendant le processus d'échange de phase. Dans ce travail, nos objectifs étaient de rationaliser et d'améliorer la synthèse d'encres ainsi que de concevoir des encres électrophorétiques couleur afin de réaliser la prochaine génération d'écrans électrophorétiques. Nous avons réalisé la synthèse de particules en utilisant une technique de polymérisation en dispersion organique dans des milieux organiques peu polaires conduisant à des particules électrophorétiques chargeables, de tailles contrôlées sur une large gamme (de 75nm à 20 µm) et avec une bonne stabilité. Afin d'obtenir la couleur, l'encapsulation de plusieurs pigments inorganiques a été réalisée en utilisant la même technique et le comportement électrophorétique des encres obtenues a été caractérisé dans une cellule spécialement conçue pour les mesures électrophorétiques en milieux organiques.

### **Résumé en Anglais:**

The effective sharing of information is a key parameter in our actual society. Electronic paper based on the controlled motion of electrophoretic particles appears thus promising since it combines the advantages of the usual paper (flexibility, reflective display) and the capacity to refresh information on the same support like the more common LCD or OLED technologies. Electrophoretic inks are composed of coloured charged particles which migrate under an electrical field between two electrodes. Depending of the position of the particles on the front plane, the colour on the screen can be tuned. The design of electrophoretic particles based on pigment or dyed polymer and their integration in electronic devices were successfully achieved during the last decade but are still limited to a two colour-electrophoretic system. Up to date the majority of these particles were synthesized in aqueous media and the electrophoretic mobility was achieved by a ionic stabilizer or by a polyelectrolyte surfactant. Moreover the final electrophoretic particles incorporated in the electronic devices have to be dispersed in an organic media (paraffin oil) in order to achieve the desired stability of the display and thus leads to a large variety of problems during the phase exchange process. In this work our goals were to rationalize and improve the ink synthesis as well as to design electrophoretic inks with the full colour panel in order to realize the next generation of electrophoretic displays. We performed the particle synthesis by using an organic dispersion technique in aliphatic hydrocarbon solvents leading to chargeable electrophoretic particles with a good size control over a large range (from 75nm to 20µm) and a good stability. In order to obtain the full color panel, the encapsulation of several inorganic pigments was achieved by using the same technique and the electrophoretic behaviour of the resulting inks was characterized in a cell specially designed for electrophoretic measurements in organic media.

### **Mots clés français :**

Encre électrophorétique ; Papier électronique ; Polymère ; Particule hybride ; Dispersion organique

### **Mots clés Anglais :**

Electrophoretic ink ; Electronic paper ; Polymer ; Hybrid particle ; organic dispersion