



**HAL**  
open science

# Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs

Olivier Pras

► **To cite this version:**

Olivier Pras. Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI071 . tel-00685846

**HAL Id: tel-00685846**

**<https://theses.hal.science/tel-00685846>**

Submitted on 6 Apr 2012

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des fluides, Procédés, Energétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Olivier PRAS**

Thèse dirigée par **Didier CHAUSSY** et  
codirigée par **Davide BENEVENTI**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers**  
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique**  
**Energétique Environnement Procédés Production**

## Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs

Thèse soutenue publiquement le **12 Décembre 2011**,  
devant le jury composé de :

**Mme Stéphanie BRIANCON**

Professeur à l'Université Lyon 1, Président

**Mme Roberta BONGIOVANNI**

Professeur au Politecnico de Turin, Rapporteur

**Mme Nathalie DESTOUCHES**

Professeur à l'Université Jean Monnet, Rapporteur

**M. Paul PIETTE**

Manager UST9 Centre Technique du Papier, Examineur

**M. Davide BENEVENTI**

Chargé de Recherche au CNRS, Co-directeur de thèse

**M. Didier CHAUSSY**

Professeur à Grenoble INP-Pagora, Directeur de thèse





## Remerciements

J'adresse mes vifs remerciements à Mme Roberta Bongiovanni et Mme Nathalie Destouches pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Mme Stéphanie Briançon de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je tiens également à remercier le laboratoire qui m'a accueilli pour mener à bien cette thèse : le laboratoire LGP2, ainsi que l'entreprise pour laquelle ces recherches ont été effectuées : le Centre Technique du Papier.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Didier Chaussy, mon directeur de thèse, et à Davide Beneventi, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir conseillé, encouragé et soutenu tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, et pour la confiance qu'ils m'ont accordé.

Merci à Paul Piette, mon encadrant industriel au CTP, pour m'avoir fait confiance pour ce projet de thèse.

Mes remerciements vont à l'encontre de toutes ces personnes qui m'ont apporté leur aide tout au long de ce travail. Je veux citer Cécile Bruzzese, Bertine Khelifi, Denis Curtil, le service technique, ainsi que tout le personnel du LGP2 et du CTP. Je remercie également à Bernard Alphand et Franck Nichilo pour leur disponibilité pour l'utilisation de la calandre. Je remercie également Yahya Rharbi du Laboratoire de Rhéologie pour l'utilisation et l'exploitation du spectromètre à fluorescence.

Merci pour votre active participation aux résultats présentés dans ce manuscrit et pour nos nombreux échanges liés ou non à cette thèse. Je vous suis sincèrement très reconnaissant de m'avoir offert cette opportunité de partager l'apprentissage de mon métier à vos cotés.

Je souhaiterais aussi vivement remercier plusieurs personnes qui, même si elles n'ont pas directement participé à mon encadrement, m'ont beaucoup apporté durant ces trois années. Il s'agit, pour le Centre Technique du Papier, de Céline Guezennec, de Philippe

Martinez, de Cédric Cael, de Priscilla Marquet, de Fabien De Barros. Merci également aux thésards du LGP2 et plus particulièrement le bureau B125 (Elsa Corroyer, Olivier Paquet, Robin Abderrahmen, Satoru Fukuda, Eder Siqueira). Je les remercie notamment pour m'avoir permis de diversifier mes connaissances sur des sujets de recherche connexes, ainsi que pour leur disponibilité et leur accueil. Merci pour m'avoir ouvert l'esprit à d'autres domaines de recherches ou à d'autres opportunités ainsi que pour votre disponibilité et votre bon-vivre.

Ces remerciements s'adressent aussi à tous les membres du CTP et du LGP2 que j'ai pu croiser.

Je remercie également ma famille et mes amis pour leurs encouragements et surtout Laetitia pour son soutien de tous les jours.

## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	3
---------------------------	---

### Chapitre I : Etat de l'Art

Introduction.....	8
I. Les fonctionnalisations .....	10
A. Conductivité électrique .....	11
1. Principe général .....	11
2. Les métaux.....	12
3. Les polymères conducteurs .....	19
B. Electroluminescence et photoluminescence .....	22
1. Principe général .....	22
2. Le polyfluorène et ses dérivés .....	26
II. Un support particulier : les matériaux ligno-cellulosiques .....	28
1. La cellulose .....	29
2. Les Microfibrilles de Cellulose (MFCs ou NFCs).....	30
III. Les différents procédés pour la fonctionnalisation .....	32
A. Dispersions de nanoparticules .....	33
1. Stabilité des systèmes colloïdaux .....	33
2. Les tensioactifs .....	39
3. Les émulsions .....	42
4. Le procédé de miniémulsification.....	45
B. Traitement en surface : Dépôt du principe actif .....	51
1. Généralités sur les encres .....	51
2. Flexographie .....	53
3. Sérigraphie.....	56
C. Traitement dans la masse – Matériau multi-composant .....	59
1. Composite avec renfort lignocellulosique .....	59
2. Le matériau ligno-cellulosique en tant que matrice .....	60
3. Ajout simple de renforts.....	61
Bibliographie.....	63

### Chapitre II : Matériels et Méthodes

Matériels et Méthodes .....	73
I. Matériels .....	73
A. Constituants de l'encre photoluminescente .....	73
1. Acétate butyrate de cellulose (CAB).....	73
2. 2,7-poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) (PFFO) .....	73
3. Tensioactifs .....	75
B. Constituants de films conducteurs .....	76
1. Particules métalliques .....	76
2. Les Microfibrilles de cellulose (MFCs) .....	77
II. Méthodes.....	79
A. Formulations et Procédés .....	79
1. Réalisation de dispersions de nanoparticules photoluminescentes .....	79
2. Réalisation de films conducteurs .....	81
3. Dépose de l'élément actif.....	85
B. Caractérisations .....	87
1. Caractérisation physique .....	87
2. Caractérisation physico-chimique .....	89
3. Caractérisation optique .....	91
4. Spectroscopie .....	94

5. Caractérisation électrique.....	96
Bibliographie .....	100

### Chapitre III : Formulation et impression d'encre aqueuses à base de nanoparticules photoluminescentes

I. Taille de particule des différentes dispersions.....	107
A. Paramètres gouvernant la taille des particules .....	107
1. Tensioactif .....	107
2. Ratio volumique Eau/CHCl <sub>3</sub> .....	109
B. Réalisation des dispersions photoluminescentes.....	111
II. Absorption UV-Visible des dispersions.....	113
III. Emission des dispersions photoluminescentes.....	115
A. Caractérisation du PFFO seul .....	115
B. Influence de la taille des particules.....	117
1. Résultats.....	117
2. Exploitation .....	118
3. Zoom sur le pic d'émission des motifs de fluorène .....	120
4. Zoom sur le pic d'émission des motifs de fluorénone .....	121
5. Ajout de CAB. [ ] <sub>PFFO</sub> = 9% .....	122
C. Influence de la concentration en PFFO .....	124
1. Zoom sur les 2 pics principaux d'émission.....	125
2. Ratio I <sub>E</sub> /I <sub>F</sub> .....	126
D. Comparaison des différents échantillons en fonction du paramètre ε.....	127
1. I <sub>E</sub> /I <sub>F</sub> .....	127
2. Vieillessement .....	128
3. Influence de la longueur d'onde d'excitation .....	130
IV. Spectres d'excitation.....	132
1. Spectres d'excitation pour l'émission à 413 nm .....	132
2. Spectres d'excitation pour l'émission à 538 nm .....	136
3. Comparaison des spectres d'excitation à 413 nm et à 538 nm. ....	140
V. Tests d'impression.....	142
A. Impression .....	142
B. Caractérisation des imprimés .....	143
1. Microscopie à fluorescence.....	143
2. MEB/FEG .....	145
C. Emission des supports.....	146
1. Emission du papier calque .....	146
2. Emission des supports imprimés .....	148
VI. Analyse colorimétrique .....	153
A. Etude des encres liquides .....	154
B. Etude des imprimés et comparaison avec les encres liquides.....	157
VII. Indélébilité.....	159
Conclusion .....	162
Bibliographie .....	163

### Chapitre IV : Elaboration de matériaux conducteurs dans la masse et en surface à base de microfibrilles de cellulose et de particules de cuivre

I. Influence des procédé de fabrication des films et du ratio [ ] <sub>Cu</sub> .....	172
A. Obtention des films par évaporation.....	172
B. Obtention des films par filtration .....	175
1. La filtration .....	175
2. Type de séchage.....	176
3. Caractérisation des films .....	177
4. Influence d'un traitement de surface Corona .....	183
II. Ajout de particules de zinc.....	185
A. Introduction .....	185

1.	Le principe de « l'anode sacrificielle » .....	185
2.	Variables .....	185
B.	Caractérisation des films .....	186
1.	Optique.....	186
2.	Conductivité électrique.....	187
3.	Influence du traitement de surface Corona.....	188
4.	Vieillessement des solutions .....	188
III.	Changement de solvant : Remplacement de l'Eau par de l'Ethanol.....	189
A.	Premiers résultats .....	190
B.	Calandrage .....	191
1.	Caractéristiques de la calandre .....	191
2.	Influence de la pression et de la température de calandrage.....	193
3.	Propriétés mécaniques des films calandrés .....	199
IV.	Mesure de résistance en compression .....	206
A.	Caractéristiques de la presse.....	206
1.	Déplacement et raideur du capteur de force .....	206
2.	Surface de contact en fonction de la pression appliquée .....	208
3.	Mesures de résistance électrique .....	209
B.	Résultats.....	210
1.	Procédure.....	210
2.	Résultats .....	210
3.	Calcul de la résistance surfacique .....	211
4.	Cycles successifs.....	213
V.	Enduction.....	215
A.	Rhéométrie .....	216
B.	Dépose avec l'Elcometer.....	218
1.	Support.....	219
2.	Résultats .....	219
C.	Mesures de cohésion de la couche : Scott-bond .....	222
1.	Films.....	222
2.	Support Enduits.....	224
VI.	Impression par procédé sérigraphique.....	224
A.	Caractérisation des impressions .....	225
1.	Surface.....	225
2.	Épaisseur de la couche imprimée.....	227
3.	Conductivité .....	230
	Conclusion.....	233
	Bibliographie.....	235
	<b>Conclusions – Perspectives.....</b>	<b>237</b>





# **Introduction**



La fonctionnalisation de matériaux fait désormais partie des procédés industriels de fabrication de produits divers et variés. De plus en plus, de nouvelles fonctions sont ajoutées aux objets, en réponse à des enjeux économiques ou environnementaux. La conception de papiers actifs peut être considérée comme une opportunité de valoriser les matériaux à base de fibres de cellulose.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la fonctionnalisation de matériaux celluloses pour les domaines de l'électronique imprimée. Les principaux objectifs de cette étude sont de concevoir des matériaux à base de cellulose, conducteurs de l'électricité ou photoluminescents. Pour ce faire, différents procédés de fonctionnalisation en surface ou dans la masse ont été utilisés.

Cette thèse est composée de quatre chapitres. Le premier constitue une étude bibliographique concernant l'utilisation de cellulose pour la réalisation de matériaux photoluminescents ou conducteurs d'électricité. Cette partie s'articule autour de trois axes principaux. Le premier concerne les propriétés de conduction électrique et de luminescence. Le second s'intéresse à un matériau particulier : les supports ligno-cellulosiques. Pour finir, divers procédés de fonctionnalisation sont présentés.

Le second chapitre intitulé 'matériels et méthodes' présente les protocoles d'élaboration et de caractérisation des formulations photoluminescentes ou conductrices. Les procédés utilisés pour l'élaboration des matériaux fonctionnalisés y sont également détaillés.

Le troisième chapitre étudie la possibilité de formuler des encres aqueuses à base de nanoparticules de polymères semi-conducteurs photoluminescents. Le polymère organique utilisé est un dérivé du polyfluorène : le 2,7-poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) (PFFO). Ces encres ont été préparées en combinant les procédés de miniémulsification et d'évaporation de solvants organiques. L'ajout d'un polymère dérivé de cellulose au sein des particules de PFFO a été effectué. L'objectif de cette étude s'est tout d'abord consacré aux propriétés d'émission des encres à l'état liquide. L'influence de la composition et de la taille des particules sur la sélectivité de la couleur émise lors d'une excitation a pu être examinée. Ces encres ont ensuite été imprimées par flexographie et la couleur d'émission des supports imprimés a alors été examinée et comparée avec les encres à l'état liquide.

Le quatrième et dernier chapitre présente la réalisation de films autoportants conducteurs dans la masse à base de microfibrilles de cellulose et de particules de cuivre. L'influence de la concentration en cuivre a été examinée. Dans le but de limiter les phénomènes d'oxydation du métal en phase aqueuse, deux méthodes ont été étudiées.

Dans un premier cas, l'ajout de zinc, plus réducteur que le cuivre a été testé pour protéger le cuivre grâce à la technique 'd'anode sacrificielle'. Dans un second cas, un changement de solvant, en remplaçant l'eau par de l'éthanol a également été effectué. Afin d'améliorer les propriétés de conductivité électrique, l'impact d'un calandrage (avec ou sans température) permettant de densifier les films a été examiné. A partir de ces résultats, une étude a été initiée afin de développer des encres aqueuses conductrices compatibles avec le procédé d'impression sérigraphique. Un support ligno-cellulosique a ainsi pu être fonctionnalisé en surface, présentant des propriétés de conduction après traitement corona.

Ce travail a pu être réalisé grâce à une thèse CIFRE cofinancée par le Centre Technique du Papier et l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie.

# **Etat de l'Art**



## Table des matières

Introduction.....	8
I. Les fonctionnalisations.....	10
A. Conductivité électrique.....	11
1. Principe général.....	11
2. Les métaux.....	12
3. Les polymères conducteurs.....	19
B. Electroluminescence et photoluminescence.....	22
1. Principe général.....	22
2. Le polyfluorène et ses dérivés.....	26
II. Un support particulier : les matériaux ligno-cellulosiques.....	28
1. La cellulose.....	29
2. Les Microfibrilles de Cellulose (MFCs ou NFCs).....	30
III. Les différents procédés pour la fonctionnalisation.....	32
A. Dispersions de nanoparticules.....	33
1. Stabilité des systèmes colloïdaux.....	33
2. Les tensioactifs.....	39
3. Les émulsions.....	42
4. Le procédé de miniémulsification.....	45
B. Traitement en surface : Dépôt du principe actif.....	51
1. Généralités sur les encres.....	51
2. Flexographie.....	53
3. Sérigraphie.....	56
C. Traitement dans la masse – Matériau multi-composant.....	59
1. Composite avec renfort lignocellulosique.....	59
2. Le matériau ligno-cellulosique en tant que matrice.....	60
3. Ajout simple de renforts.....	61
Bibliographie.....	63



## Liste des Figures

Figure 1 : Schéma général représentant la méthode de formulation. ....	8
Figure 2 : Exemples d'applications futures d'électronique organique et d'électronique imprimée. [1], [2], [3], [4] et [5].....	10
Figure 3 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide. ....	11
Figure 4 : Représentation du frittage de nanoparticules .....	14
Figure 5 : Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C [ 17].....	17
Figure 6 : Exemples de quelques polymères conjugués courants [24] .....	19
Figure 7 : a) Structure de la molécule d'éthylène ; b) Orbitale moléculaire de la molécule de benzène [24].....	20
Figure 8 : Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires en fonction de la longueur de chaîne [24] .....	21
Figure 9 : a) Polymère non dopé ; b) Polaron positif ; c) Bipolaron positif ; d) Diagramme de bande du polypyrrole avec ou sans dopage [24] .....	22
Figure 10 : Diagramme de Jablonski, d'après [31] .....	24
Figure 11 : Migration de l'exciton de chromophore à chromophore .....	25
Figure 12 : Schéma structurel du fluorène.....	26
Figure 13 : Spectre d'émission de fluorescence de films de polyfluorène après exposition à l'air à 295 K [44].....	27
Figure 14 : Oxydation du fluorène en fluorénone .....	27
Figure 15 : Structure chimique de la cellulose [57] .....	29
Figure 16 : Schéma de la paroi des cellules de cellulose et de l'organisation des microfibrilles [62] .....	30
Figure 17 : a) Whiskers avec hydrolyse acide ; b) MFCs avec traitement enzymatique .....	31
Figure 18 : Modèle de la double couche de Helmholtz a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface [79]. ....	34
Figure 19 : Modèle de la double couche de Gouy-Chapman. a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface [79]. ....	34
Figure 20 : Modèle de Stern. a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface [79]. ....	35
Figure 21 : Energies d'interaction des forces de van der Waals pour a) deux sphères ; b) une sphère et une surface plane ; c) deux surfaces planes [82].....	37
Figure 22 : Energie d'interaction calculée pour des particules de dioxyde de titane (forme rutile) pour des concentrations de 1mM (—) et 10mM (-----) en chlorure de sodium. Rayon des particules : 100nm [85]. ....	38

Figure 23 : Tension de surface en fonction de la concentration d'une solution aqueuse ou huileuse de tensioactifs. CMC : Concentration Micellaire Critique [89] .....	40
Figure 24 : Schéma d'une micelle [90] .....	41
Figure 25 : a) Température Krafft (tensioactifs ioniques), b) Point de trouble (tensioactifs non ioniques).....	42
Figure 26 : Les différents types d'émulsion [92] .....	43
Figure 27 : Représentation schématique des différents phénomènes pouvant déstabiliser une émulsion [89]. .....	43
Figure 28 : Evolution en fonction de la température et du rapport Eau/Huile du type d'émulsion obtenue [95].....	45
Figure 29 : Représentation de la stabilité des émulsions en fonction de la taille des gouttes, d'après [96].....	46
Figure 30 : Formation de miniémulsions par ultrasonification [97].....	47
Figure 31 : Dépendance de l'aire surfacique par molécule de SDS en fonction de la taille des particules [98]. .....	47
Figure 32 : Mécanismes de formation de nanoparticules d'éthylcellulose (EC) et d'acide polylactique par évaporation d'acétate d'éthyl [99].....	48
Figure 33 : Principe général de la polymérisation en émulsion [100].....	50
Figure 34 : Principe général du procédé flexographie [105] .....	54
Figure 35 : Rouleau anilox : a) Géométrie des alvéoles ; b) Microphoto de la surface d'un anilox [105] .....	55
Figure 36 : Procédé d'impression en sérigraphie à plat [105].....	57

## Introduction

La fonctionnalisation de matériaux a toujours fait partie des procédés industriels de fabrication d'objets divers et variés. De plus en plus, de nouvelles fonctions sont ajoutées aux objets, en réponse à des enjeux économiques ou environnementaux. Les nouveaux procédés de traitement concernent aussi bien de nouvelles fonctions que l'évolution des procédés de traitement inadaptés au contexte de la société actuelle (onéreux, polluants, nocifs, ...). Ces procédés de traitement ou de « fonctionnalisation » sont extrêmement variés, et peuvent faire intervenir de nombreuses briques technologiques.

Les évolutions dans les usages des matériaux se traduisent par une complexification des cahiers des charges fonctionnels. On demande désormais aux matériaux d'être plus spécifiques et mieux adaptés à l'application pour laquelle ils sont prévus. L'objectif à terme étant de concevoir et produire des matériaux sur mesure. La fonctionnalisation des matériaux répond à des attentes multiples, parfois complémentaires.

Toute fonctionnalisation se doit d'obéir au schéma présenté sur la Figure 1.

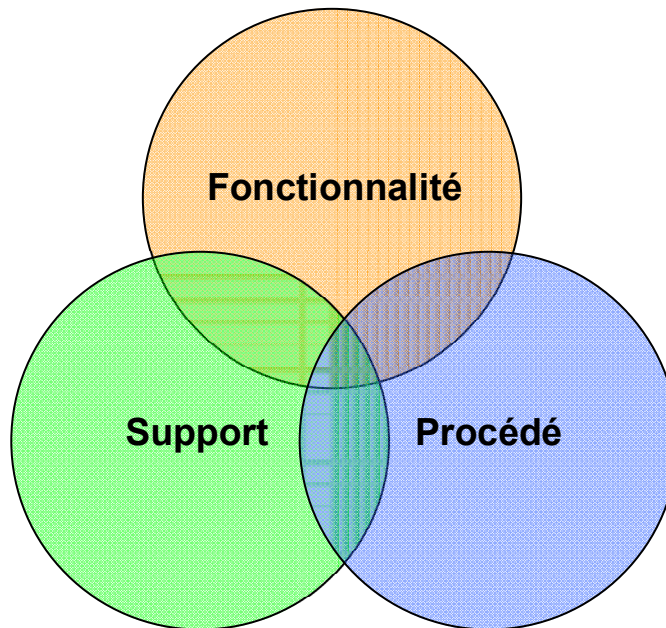


Figure 1 : Schéma général représentant la méthode de formulation.

En effet, quelle que soit la fonctionnalisation, trois conditions sont à déterminer :

- La fonction

Ce choix vient naturellement lors du choix du produit que l'on souhaitera réaliser. En effet, lorsque l'on veut concevoir un produit, la première chose à déterminer est la fonction de cet objet et les propriétés physiques (correspondantes) nécessaires pour sa réalisation.

- Le support

Pour le support, cela peut être un peu différent. Il y a des cas où le support est déjà choisi et auquel on souhaite ajouter une propriété physique (par exemple du papier que l'on souhaite rendre hydrophobe). Dans d'autres cas, la priorité est la fonctionnalité et le support importe moins. En conséquence, le support choisi sera celui qui sera le mieux adapté au procédé utilisé. Par exemple, si l'on veut obtenir des films conducteurs métalliques qui devront être frittés pour avoir de bonnes valeurs de conduction, le support devra pouvoir résister aux températures de frittage. Un support tel que de la céramique sera donc choisi par rapport à des plastiques standards.

- Le procédé

Il s'agit du moyen par lequel la propriété physique sera donnée au support. Le choix du procédé répond surtout à des questions de coût et de production intégrant maintenant des contraintes environnementales qui deviennent de plus en plus importantes.

Même si l'ordre de sélection présenté ci-dessus peut varier d'un cas à l'autre, il faut bien garder en tête que chaque choix risque d'avoir une incidence sur les autres.

Ce chapitre présente tout d'abord deux fonctionnalités qui sont en plein développement : la conductivité électrique et la luminescence. Les principes, ainsi que la présentation de certains matériaux présentant de telles fonctionnalités seront développés.

Ensuite, un support particulier sera examiné : les matériaux ligno-cellulosique.

Pour finir, nous étudierons les différents procédés utilisables pour donner les fonctionnalités présentées à notre support. Nous verrons en particulier que des nouvelles propriétés physiques (fonctionnalités) peuvent être déposées à la surface du support, mais qu'elles peuvent également être intégrées dans son volume.

## I. Les fonctionnalisations

Deux propriétés physiques vont être examinées en particulier : la conductivité électrique et la luminescence. Elles sont utilisées pour des applications en plein développement. La Figure 2 présente quelques exemples de nouveaux produits qui pourraient voir le jour prochainement.

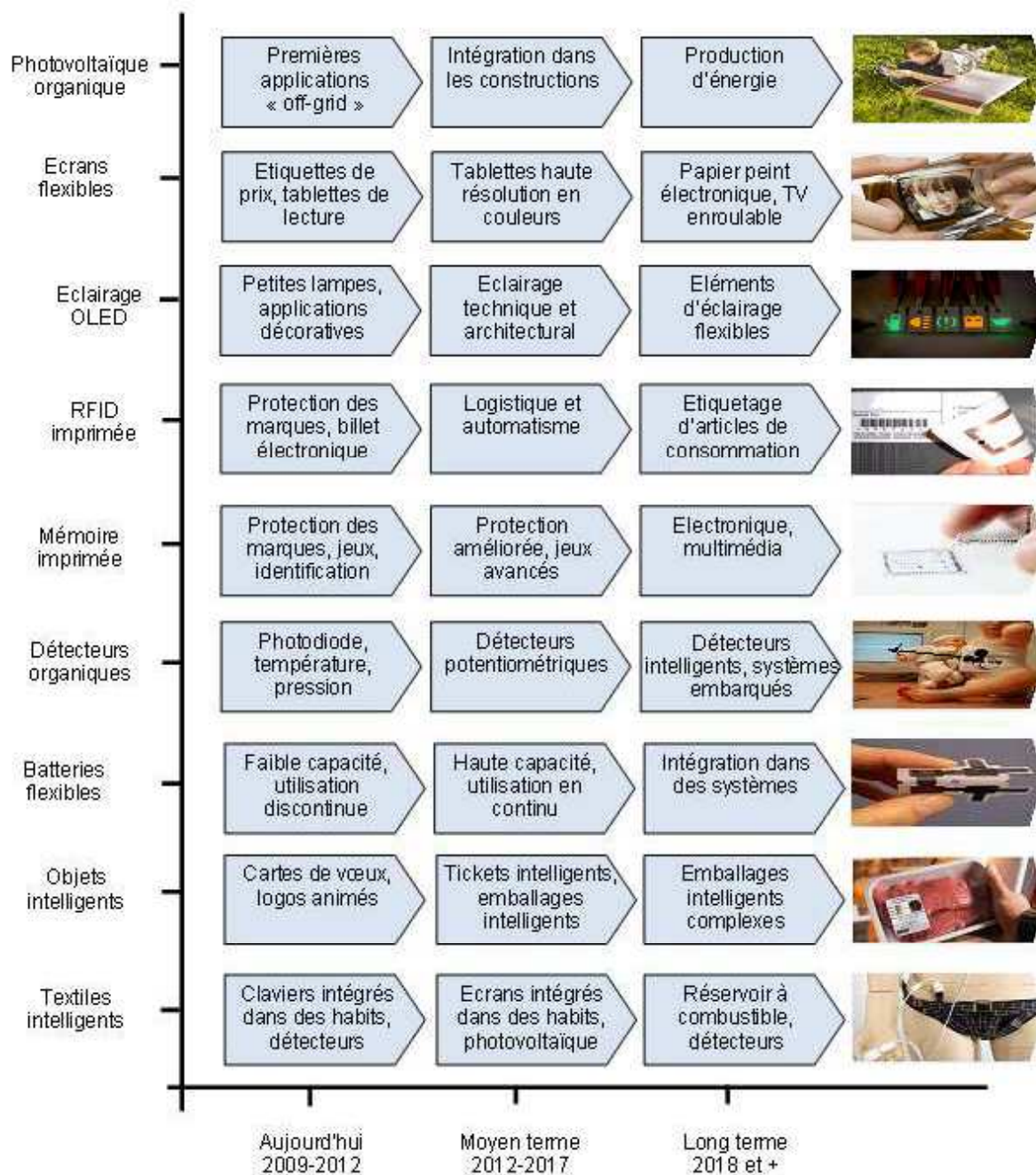


Figure 2 : Exemples d'applications futures d'électronique organique et d'électronique imprimée. [1], [2], [3], [4] et [5]

## A. Conductivité électrique

### 1. Principe général

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut posséder que des valeurs discrètes et bien définies. Par contraste, dans le cas d'un électron parfaitement libre, elle peut prendre n'importe quelle valeur positive. Dans un solide, la situation est intermédiaire : l'énergie d'un électron peut avoir n'importe quelle valeur à l'intérieur de certains intervalles. Cette propriété conduit à dire que le solide possède des bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites. La Figure 3 est ainsi une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques. Les électrons du solide se répartissent alors dans les niveaux d'énergie autorisés [6]. Cette répartition dépend de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac.

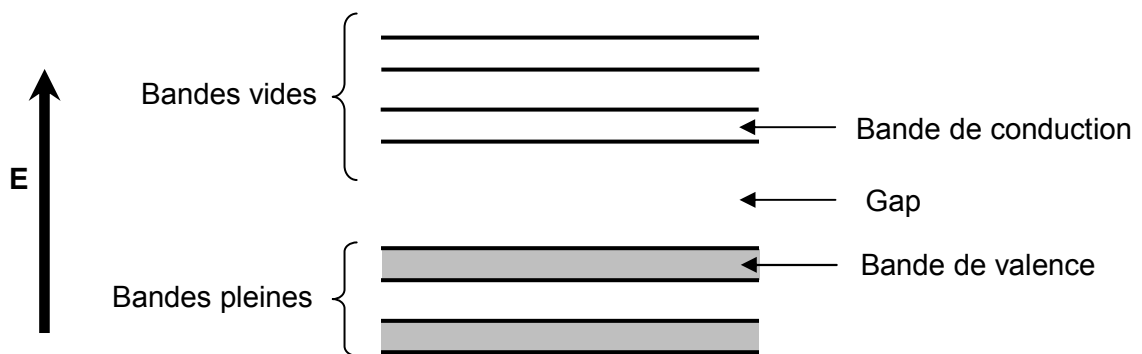


Figure 3 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide.

En physique du solide, les états de plus basse énergie correspondent aux niveaux atomiques des électrons, qui restent localisés autour de chaque atome. Les états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins) ont une énergie dans une bande appelée bande de valence.

À basse température et à température ambiante, tous les états de basse énergie sont occupés ; les bandes se remplissent ainsi par niveaux d'énergies croissants. À l'opposé, les états d'énergie supérieure sont délocalisés et appartiennent à la bande de conduction. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction, ou électrons libres [6].

L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée gap. Selon la valeur du gap lorsque la température tend vers 0K, trois cas peuvent apparaître :

- la bande de conduction est partiellement remplie. Dans ce cas là, le solide contient des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, il est donc conducteur. Dans ce cas, on dit aussi que l'on a un matériau qui porte des charges

électriques mobiles. Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique, et circuler d'atomes en atomes.

- la bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est dit « isolant ».

- la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au cas des matériaux conducteurs.

Nous allons maintenant présenter différents matériaux conducteurs en commençant par les plus connus et les plus utilisés : les métaux. Ensuite, des conducteurs en devenir seront décrits : les polymères conducteurs.

## 2. Les métaux

Comme décrit précédemment, d'un point de vue macroscopique, les métaux ont une bande de valence et une bande de conduction qui se recouvrent. Les atomes métalliques forment des structures 2D ou 3D qui se répètent, appelées mailles. À l'intérieur, des électrons à peu près libres circulent entourés des atomes dont ils sont issus. C'est ce mouvement électronique qui est responsable de la bonne conduction. Plus ces électrons sont libres, plus le métal est conducteur.

La conductivité électrique (exprimée en  $S.m^{-1}$ ) est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. Pour caractériser cette faculté, on parle aussi de résistivité, qui est égale à l'inverse de la conductivité. Cette dernière s'exprime en  $\Omega.m$  et correspond à la résistance d'un tronçon de 1 m de longueur et de 1  $m^2$  de section. Le Tableau 1 présente différentes valeurs de conductivité et de résistivité de métaux à 300K.

Matériau	Résistivité $\Omega.m$	Conductivité $S/m$
Argent	1.60E-08	6.25E+07
Cuivre	1.70E-08	5.88E+07
Or	2.20E-08	4.55E+07
Aluminium	2.70E-08	3.70E+07
Magnésium	4.60E-08	2.17E+07
Zinc	6.00E-08	1.67E+07
Platine	9.40E-08	1.06E+07
Fer	1.04E-07	9.62E+06
Etain	1.42E-07	7.04E+06
Plomb	2.07E-07	4.83E+06
Mercure	9.60E-07	1.04E+06
Carbone	3.50E-05	2.86E+04

Tableau 1 : Résistivité et conductivité électrique de matériaux purs à 300K [7]

Même si ce paramètre de conductivité est très important lors du choix du matériau (ce qui est normal, puisqu'il s'agit de la fonctionnalité recherchée), il ne faut pas négliger d'autres paramètres qui entrent en compte (coût, processabilité,...).

#### a) Les particules métalliques

L'utilisation de particules métalliques est couramment employée afin de doper les performances de matériaux de plus faible conductivité.

Pour avoir une bonne conduction, des zones continues et de grande taille devraient être recherchées, pourtant des particules de grosse taille ne sont pas couramment utilisées.

En effet, des particules métalliques de taille nanométriques ont l'avantage d'avoir une meilleure homogénéité dans des milieux liquides. La loi de Stokes (Eq. 1) donne ainsi la vitesse  $v$  de sédimentation d'une particule sphérique ( $m.s^{-1}$ ) dans un fluide.

$$v = \frac{2r^2 \cdot g \cdot (\rho_P - \rho_L)}{9\mu}$$

Eq. 1

Avec :  $r$ , le rayon de la particule (m)

$g$ , accélération =  $9.81 m.s^{-2}$

$\rho_P$ , masse volumique de la particule ( $kg.m^{-3}$ )

$\rho_L$ , masse volumique du fluide ( $kg.m^{-3}$ )

$\mu$ , viscosité du fluide (Pa.s)



Ainsi, une diminution de la vitesse de sédimentation (et donc une meilleure stabilité) peut être obtenue si la taille des particules est diminuée ou si la viscosité du fluide est augmentée.

De plus, il a été établi expérimentalement que le point de fusion des particules métalliques décroissait avec leur rayon [8]. Les nanoparticules présentent également des températures de frittage faibles comparées au point de fusion du matériau massif, en raison d'une surface spécifique (= surface/volume) importante. En conséquence, elles peuvent être frittées à des températures moins élevées, pour former un matériau avec une conductivité proche de celle du matériau d'origine.

Les nanoparticules en étant recuites forment un film conducteur métallique continu. Par exemple, la température de fusion de l'argent massif est de l'ordre de 900°C, tandis que des nanoparticules peuvent commencer à être frittées à partir de 200°C. Pour de l'or, on passe de 1000°C à 500°C pour des particules de 5 nm [8]. Lors du frittage, la coalescence des nanoparticules crée un chemin de percolation continu pour le passage des électrons à travers le matériau (Figure 4).

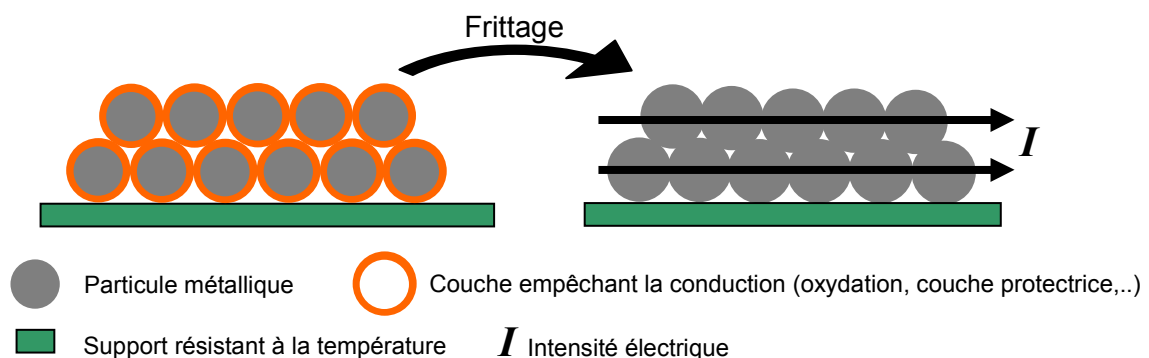


Figure 4 : Représentation du frittage de nanoparticules

Cependant, les nanoparticules n'ont pas que des avantages et sont connues pour être des composés extrêmement réactifs. Pour les métaux, ce problème réside surtout en un phénomène d'oxydation, obtenu par contact direct avec de l'oxygène ou par d'autres conditions d'oxydation. En effet, les oxydes métalliques formés présentent des propriétés de conduction faibles voire isolantes.

### *b) L'oxydation des métaux*

L'attaque d'un matériau par son milieu environnant est appelée corrosion. Elle est souvent due à des agents atmosphériques ou à la température qui rend le milieu agressif. Lorsqu'elle concerne la réaction d'un métal avec des gaz, on parle alors d'oxydation. Ce

terme désigne la perte d'un ou plusieurs électrons par réaction du métal avec un ou plusieurs autres atomes. L'interaction de l'environnement avec le métal peut conduire soit à la dissolution des cations métalliques, soit à la formation d'un composé oxydé insoluble [9]. La réaction de dissolution est alors la suivante :



La surface du métal reste à nue ou alors le métal se recouvre de produits de corrosion issus des réactions électrochimiques entre le matériau et le milieu environnant. L'espèce  $M^{z+}$  forme alors un sel insoluble avec les anions  $A^{y-}$  du milieu :



Lorsque le composé oxydé est insoluble, deux cas sont, là encore, envisageables. Le composé insoluble peut former une couche protectrice et adhérente à la surface du métal empêchant la dissolution ultérieure de celui-ci : c'est le phénomène de passivation [10]. Sinon le composé insoluble n'adhère pas au métal et l'effet protecteur du film superficiel est faible.

Même si les métaux sont sensibles à l'oxydation, ils s'oxydent plus ou moins facilement. Pour prévoir la réactivité d'espèces chimiques entre elles, on parle de potentiel d'oxydoréduction, ou potentiel redox. Il s'agit d'une grandeur empirique exprimée en volt et notée  $E$ . Par convention, le potentiel standard  $E^\circ$  est mesuré par rapport au couple proton/hydrogène ( $H^+ / H_2$ ), de potentiel nul.

Le Tableau 2 présente différentes valeurs de potentiels standard.

Oxydant	Réducteur	$E^\circ$ (V)
$Ag^{2+}$	$Ag^+$	1.98
$Au^{3+}$	Au	1.52
$Pt^{2+}$	Pt	1.19
$Cu^{2+}$	Cu	0.34
$H^+$	$H_2$	0.00
$Pb^{2+}$	Pb	-0.13
$Fe^{2+}$	Fe	-0.44
$Zn^{2+}$	Zn	-0.76
$Al^{3+}$	Al	-1.66
$Mg^{2+}$	Mg	-2.37

Tableau 2 : Liste non exhaustive de quelques potentiels standard [11], [12] et [13]

Une réaction d'oxydoréduction n'est possible que si le potentiel redox de l'oxydant est supérieur au potentiel redox du réducteur. C'est la règle dite du gamma. Toutefois, dans les

conditions expérimentales réelles, sous l'influence de la température, de la pression atmosphérique mais surtout des concentrations, les potentiels réels sont différents des potentiels standards. C'est pour cela que l'on distingue  $E$  (potentiel dans les conditions expérimentales) de  $E^0$  (potentiel standard).

$E$  est calculée grâce à l'équation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

Avec :

$n$  : Nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation de réaction

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  : Constante des gaz parfaits

$T$  : Température absolue en Kelvin

$F = N_A * e = 6,022.10^{23} * 1,602.10^{-19} = 9647$  : Constante de Faraday (en Coulomb)

$\alpha_{Ox}$  et  $\alpha_{Red}$  les activités chimiques de l'oxydant et du réducteur

Par la suite, nous allons présenter un métal particulier : le cuivre. Ce métal a été choisi pour différentes raisons. Tout d'abord, il est le deuxième métal pour ses propriétés de conduction électrique (Tableau 1) et possède une résistance relativement bonne à l'oxydation et la corrosion par rapport aux autres métaux (Tableau 2). S'il a été préféré à l'argent, c'est uniquement en raison de son coût plus faible et de ses ressources plus importantes. En effet, la production annuelle de cuivre en 2007 était d'environ 25 millions de tonnes (contre 20.000 tonnes d'argent) [14] [15]. Le coût, lui, est divisé par plus de 100 en passant de 900€ pour le kilo d'argent contre 7€ pour le kilo de cuivre [16].

### c) Le cuivre

Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge, possédant une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, chacun possédant une orbitale  $s$  occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies (configuration électronique  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ) [7]. Parmi les métaux purs et à température ambiante, le cuivre présente la conductivité la plus élevée juste après celle de l'argent. Cette valeur élevée s'explique par le fait que, virtuellement, tous les électrons de valence (un par atome) prennent part à la conduction.

Les électrons libres en résultant donnent au cuivre une densité de charges très élevée de  $13,6 \times 10^9 \text{ C/m}^3$ .

Les diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix) permettent de distinguer divers domaines correspondant aux différents composés stables du cuivre vis-à-vis de la corrosion : passage en solution du métal, éventuelle passivation (hydroxyde ou oxyde), immunité lorsqu'il est sous forme métallique Cu.

D'après la Figure 5, le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse peu oxydante, le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  étant plus positif que celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dans un large domaine de pH. Le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est plus positif que celui du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$ . La présence d'oxygène dissous augmente donc suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise ainsi la corrosion.

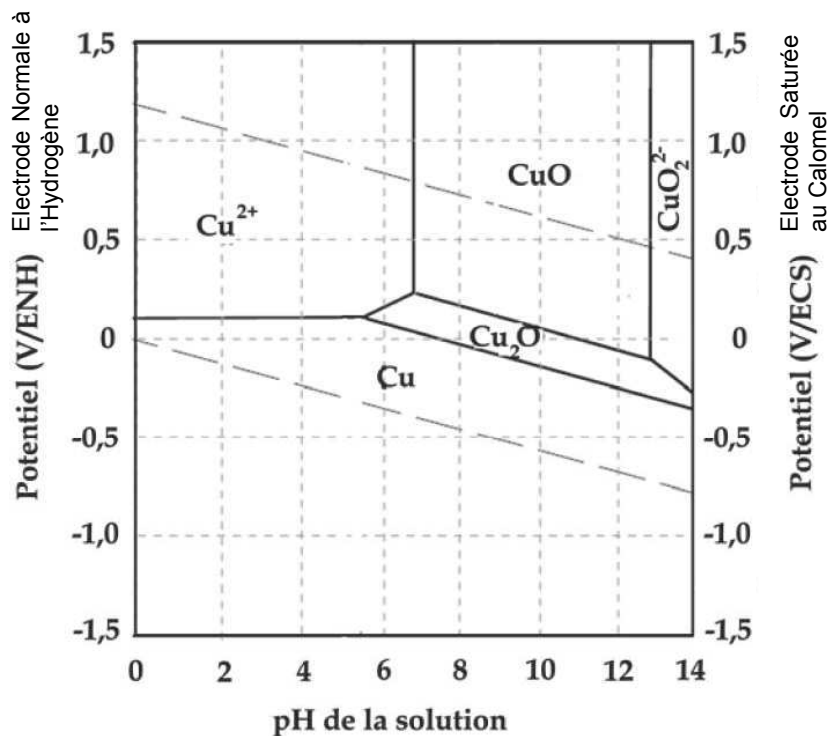
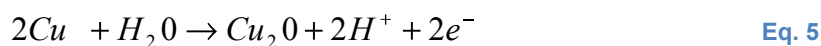


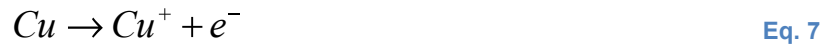
Figure 5 : Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C [1 7]

Lorsque les conditions d'oxydation du cuivre ne sont pas trop agressives, c'est-à-dire pour un  $\text{pH} > 5,5$ , l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nommé cuprite, se forme à la surface du cuivre selon la réaction suivante :



Cette étape entraîne une diminution du pH à l'interface métal/électrolyte.

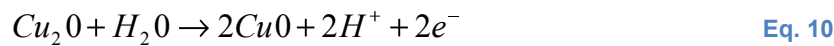
A partir d'une certaine épaisseur de couche, la cathode (réduction de l'électrolyte : Eq. 6) de la réaction électrochimique est située au niveau de la surface externe de l'oxyde en contact avec l'environnement corrosif, et l'anode (oxydation du cuivre : Eq. 7) se situe, quant à elle, à l'interface métal/oxyde [9]:



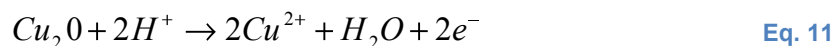
Les cations  $Cu^+$ , qui sont disponibles à l'interface métal/cuprite (Eq. 7), peuvent, après avoir migré à travers la couche de cuprite, soit accroître l'épaisseur de la couche de cuprite au contact du milieu corrosif (Eq. 8), soit s'oxyder en ions  $Cu^{2+}$  selon la réaction de l'Eq. 9.



La diffusion des ions à travers la couche de cuprite est donc l'étape qui limite le phénomène de corrosion. Ce film d'oxyde peut donc être qualifié de film passif. La couche de cuprite ainsi formée peut ensuite s'oxyder en ténorite,  $CuO$ , au contact du milieu corrosif [18], [19] et [20], selon l'équation de l'Eq. 10 :



Une partie de la couche de cuprite peut également se dissoudre selon la réaction de l'Eq. 11 [21] :



Ces résultats ont été obtenus sur du cuivre massif. Des expériences effectuées sur des particules de cuivre de taille nano- ou micrométrique ont montré des résultats similaires. En particulier, Xia et *al.* [22] ont observé que des particules de cuivre dans de l'eau distillée s'oxydaient. Dans le cas des microparticules, le produit de la réaction était uniquement le  $CuO$ . Dans le cas des nanoparticules, les ions  $Cu^{2+}$  provenant de la couche de cuprite réagissent avec  $O_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$  ou  $OH^-$  présents dans l'eau distillée et d'autres produits de la réaction ont ainsi été constatés. Cette différence est due à la haute surface spécifique des nanoparticules.

Après avoir présenté les propriétés de conduction des métaux, avec l'étude du cuivre en particulier, d'autres matériaux conducteurs vont être maintenant considérés : les polymères conducteurs.

### 3. Les polymères conducteurs

Les polymères (du grec *pollus*, plusieurs, et *meros*, partie) sont des systèmes formés par un ensemble de macromolécules de même nature chimique. Ils peuvent être organiques ou inorganiques et sont issus de l'enchaînement covalent d'un grand nombre de motifs (qui peuvent être identiques ou pas). L'unité de base est appelée monomère. Si le nombre de motifs reste faible (<10), mais est supérieur à 1, on parle d'oligomères et non pas de polymères.

Les polymères, à la différence des métaux, sont réputés pour ne pas conduire le courant et ont toujours été présentés en tant qu'exemple d'isolant.

Vers la fin des années 1970, Chiang *et al.* ont montré qu'après certaines modifications, un matériau plastique (du polyacétylène dans ce cas) pouvait devenir conducteur de l'électricité [23]. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples (Figure 6)

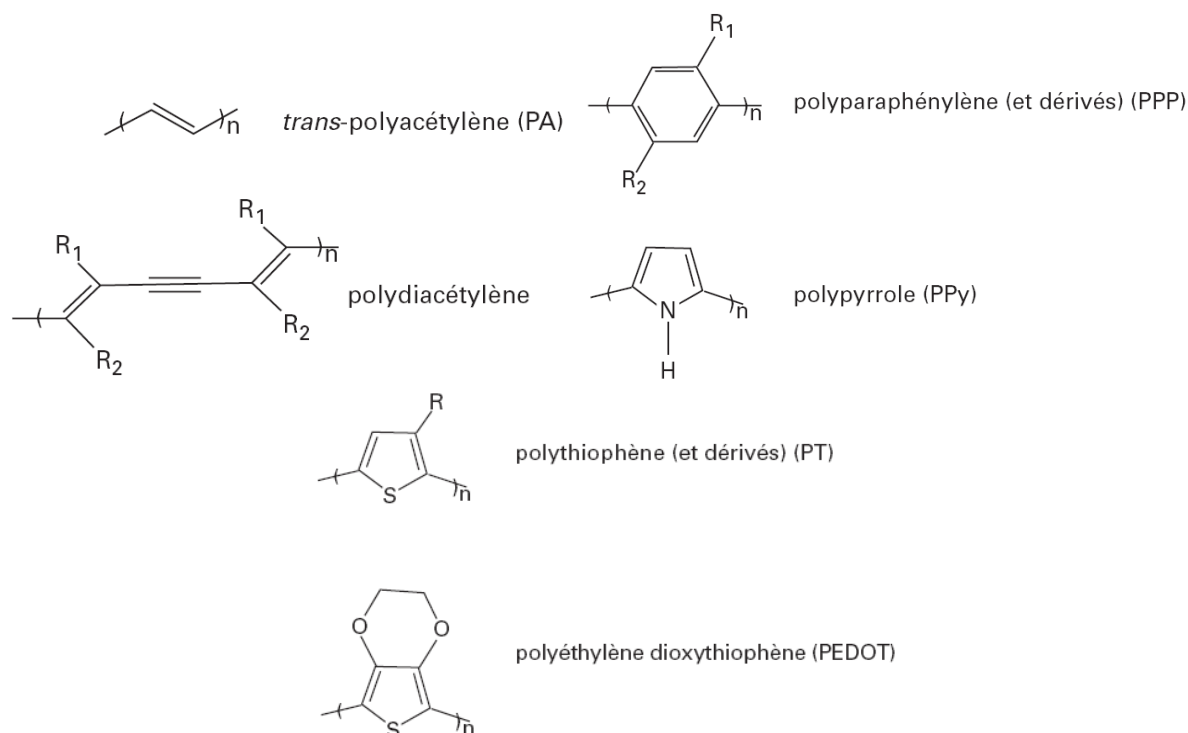


Figure 6 : Exemples de quelques polymères conjugués courants [24]

Les polymères conventionnels sont dits saturés. Par exemple dans le polyéthylène  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ , les atomes de carbone sont hybridés  $sp^3$  et ne forment alors que des liaisons  $\sigma$  avec leurs voisins. Les transitions ne peuvent se produire qu'entre le niveau liant  $\sigma$  et le niveau anti-liant  $\sigma^*$ . Les polymères saturés sont donc des isolants.

Dans un polymère conjugué, le carbone est hybridé  $sp^2$  (voire  $sp$ ). Le recouvrement longitudinal des orbitales assure la formation de liaisons  $\sigma$  fortes qui créent le squelette de la molécule alors qu'il reste un électron dans l'orbitale  $2p_z$  de chacun des atomes de carbone. La Figure 7a donne l'exemple du cas de l'éthylène. Chaque orbitale se recouvre indifféremment avec l'une ou l'autre de ses voisines immédiates, de sorte que l'on aboutit à la notion d'orbitale moléculaire délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Par exemple, le benzène est caractérisé par un nuage d'électron  $\pi$  délocalisé sur toute la chaîne (Figure 7b).

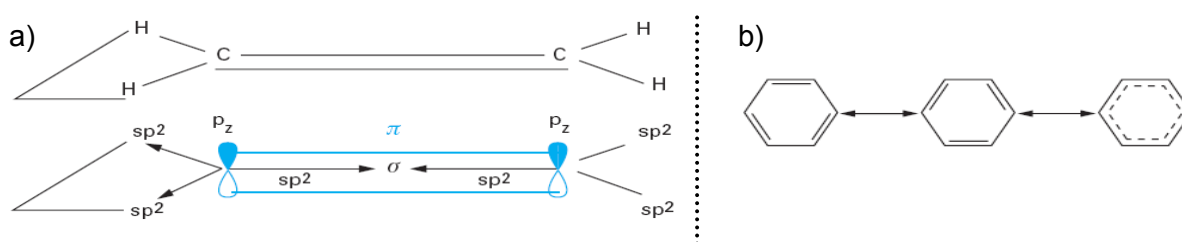


Figure 7 : a) Structure de la molécule d'éthylène ; b) Orbitale moléculaire de la molécule de benzène [24]

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) avec le haut de la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire non occupée de plus faible niveau (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) avec le bas de la bande de conduction (BC). Les bandes HOMO et LUMO ainsi définies permettent de définir le potentiel d'oxydation de la molécule (PI), ainsi que son affinité électronique (AE) et la largeur de sa bande interdite (Energy gap : Eg) (Figure 8).

Les chaînes de polymères peuvent atteindre des longueurs supérieures au micron. Cependant des défauts d'enchaînements obtenus lors de la polymérisation, empêchent d'obtenir des longueurs de conjugaison aussi importantes. Il s'agit d'un paramètre très important car la largeur de la bande interdite diminue avec la longueur de conjugaison. La Figure 8 présente le cas du polyacétylène, polymère modèle des polymères conjugués.

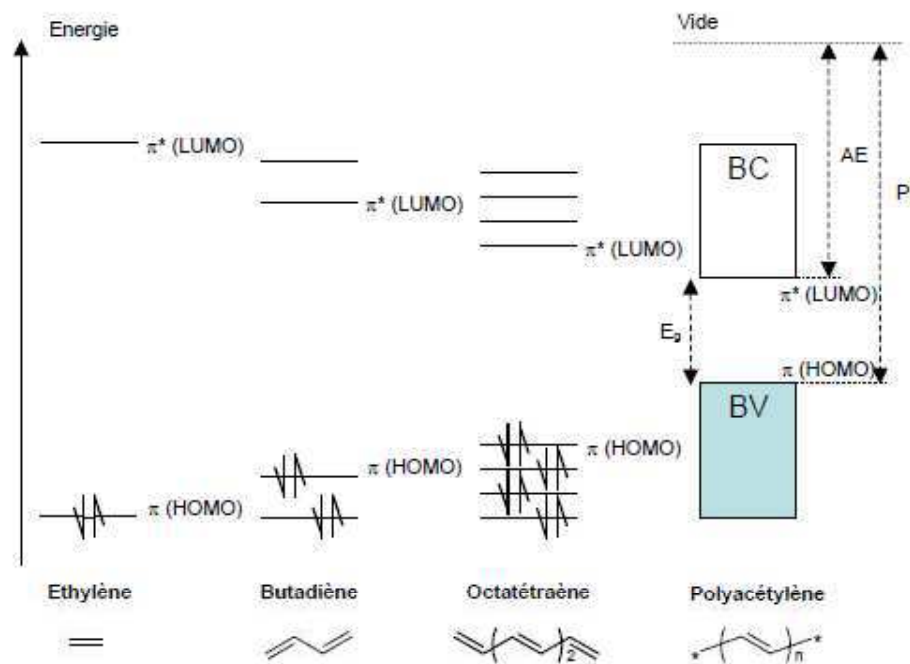


Figure 8 : Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires en fonction de la longueur de chaîne [24]

Cette figure montre qu'avec l'augmentation de la longueur de conjugaison, les niveaux de la LUMO et de la HOMO se rapprochent, ce qui entraîne une diminution de la bande interdite.

Les polymères conjugués sont des matériaux semi-conducteurs dont la largeur de la bande interdite est du domaine du visible (de l'ordre de quelques eV), ils sont particulièrement absorbants et colorés. Une caractéristique importante de ces semi-conducteurs est l'importance des interactions électron-réseau (couplage électron-phonon).

A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, montrèrent un peu plus tard qu'il est possible d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique du *trans*-polyacétylène (de  $10^{-5}$  à  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup>) (polymère conjugué unidimensionnel modèle) en le dopant, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction) [25].

L'injection d'un trou ou d'un électron dans ces matériaux entraîne une déformation géométrique locale du réseau que l'on nomme, selon le nombre de charges, polarons ou bipolarons (Figure 9 b) et c)), permettant l'apparition de niveaux à l'intérieur de la bande interdite. (Exemple pour le cas du polypyrrole sur la Figure 9 d))



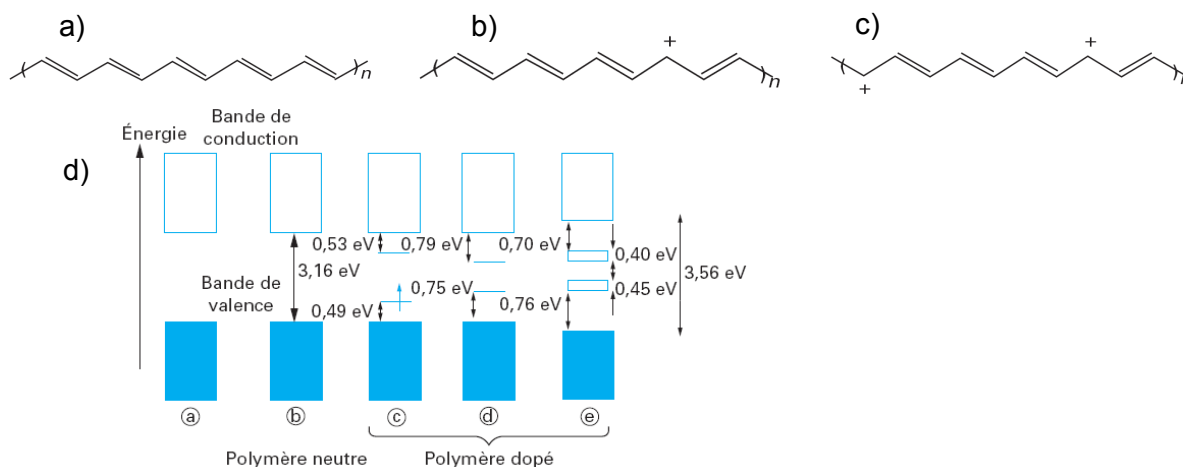


Figure 9 : a) Polymère non dopé ; b) Polaron positif ; c) Bipolaron positif ; d) Diagramme de bande du polypyrrole avec ou sans dopage [24]

On peut constater que les deux charges (solitons chargés) du bipolaron restent indépendantes et ne s'associent pas.

Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère directement sous la forme non dopée (neutre), ou directement sous la forme dopée (conductrice). Ce sont les charges électriques apparues sur la chaîne – ou plus exactement les porteurs de charge libres (« trous » ou électrons) – qui sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère. À la suite du polyacétyle, de nombreux polymères conducteurs électroniques (et leurs dérivés) [26] ont été étudiés tels que le pyrrole [27] ou encore le thiophène.

## B. Electroluminescence et photoluminescence

### 1. Principe général

Parallèlement à l'exploitation des propriétés conductrices des polymères dopés (tels que précédemment décrits), les propriétés des polymères conjugués (ou de leurs oligomères) dans leur état neutre (non-dopé) ont suscité également un intérêt considérable, par exemple en optique non-linéaire (ONL). Un développement capital dans la recherche sur les polymères  $\pi$ -conjugués fut les travaux de R. Friend en 1990 [28]. En effet, avec ses collaborateurs, ils ont mis en évidence les propriétés d'électroluminescence du poly(p-phénylènevinylène) (PPV), dans l'état non dopé (semi-conducteur).

L'électroluminescence (génération de lumière par excitation électrique) ou la photoluminescence (génération de lumière par excitation de photons) sont toutes les deux des propriétés fondamentales développées par une majorité des polymères conducteurs.

Les propriétés d'électroluminescence des composés organiques conjugués ont été observées dès 1963 [29] sur des molécules telles que l'anthracène. Un regain d'intérêt est apparu en 1987 lorsque Tang et Van Slyke d'Eastman Kodak démontrèrent qu'il était possible d'obtenir une émission intense de lumière sous faible tension au sein d'une diode bicouche (une couche injectrice de trous, une couche émettrice) réalisée par évaporation de petites molécules organiques [30].

Depuis quelques années, ce phénomène est mis en œuvre avec succès sur des polymères conjugués. L'utilisation de ces polymères est très prometteuse car ils possèdent des propriétés d'électroluminescence suffisantes pour leur permettre de concurrencer les matériaux inorganiques que ce soit pour des applications telles que les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules solaires ou photovoltaïques, les écrans ultra-plats et flexibles ou encore les lasers.

Toute excitation (électrique ou photonique) d'une molécule ne conduit pas forcément à de la luminescence. En effet, différents phénomènes peuvent se produire lors de la désexcitation. La

Figure 10 présente le diagramme de Jablonski qui détaille les différents états électroniques d'une molécule et les transitions entre ses différents états. L'axe vertical est un axe en énergie, tandis que les états sont groupés horizontalement selon leur multiplicité de spin. Les transitions radiatives sont symbolisées par des flèches droites alors que les non-radiatives le sont par des flèches ondulées. L'état vibrationnel fondamental de chaque état électronique est représenté par une ligne épaisse et les autres états vibrationnels par une ligne fine.

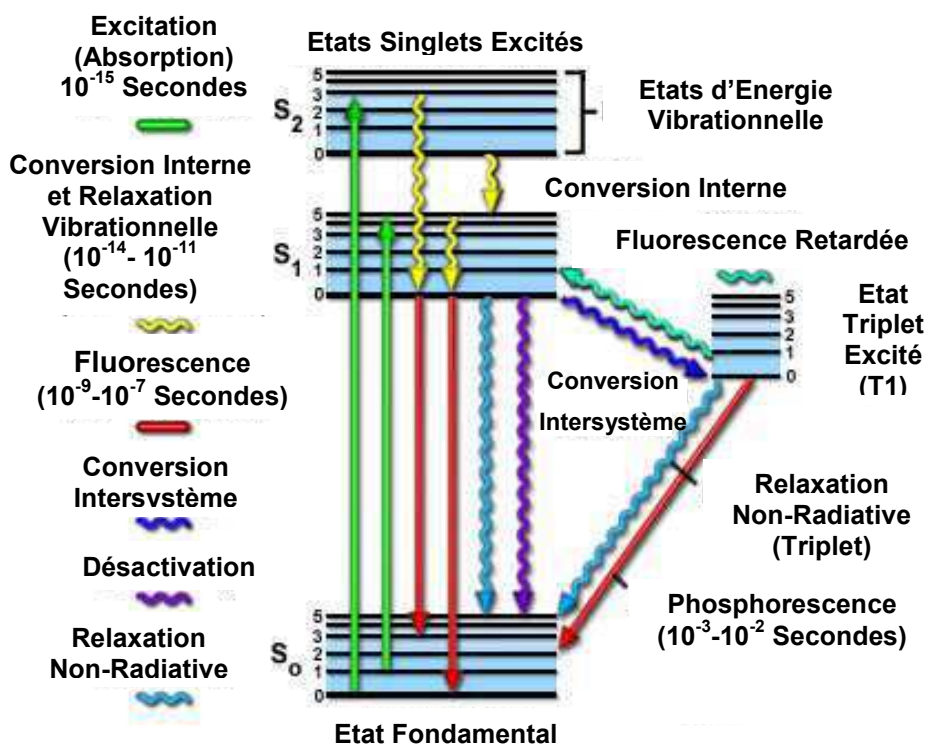


Figure 10 : Diagramme de Jablonski, d'après [31]

Une transition radiative implique l'absorption ou, au contraire, l'émission d'un photon pour passer d'un état à un autre. C'est le cas de la fluorescence et de la phosphorescence. Une transition non-radiative n'implique pas de photons et il existe plusieurs types de mécanismes, symbolisés différemment dans le diagramme. Le processus de relaxation implique la dissipation d'énergie de la molécule vers ses voisines, il est donc interdit pour les molécules isolées. Un second type de transitions non-radiatives est appelé conversion interne, qui se produit quand un état vibrationnel peut se coupler avec un état vibrationnel d'un état de spin de plus basse énergie. Le troisième type de transition, la conversion intersystème, est une transition vers un état de nombre de spin différent. Cette conversion est d'autant plus importante que la molécule possède un couplage spin-orbite fort. Ce type de transition non-radiative peut conduire à la phosphorescence.

Les transitions radiatives observées chez les polymères conjugués proviennent de la transition d'un électron d'une orbitale  $\pi$  vers une orbitale  $\pi^*$  (absorption) ou d'une orbitale  $\pi^*$  vers une orbitale  $\pi$  (émission). On peut remarquer que la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  s'accompagne d'une nouvelle distribution électronique. Les forces qui s'exercent entre atomes voisins sont donc modifiées, ce qui entraîne un changement de la géométrie du système et donc une modification des configurations d'équilibre des atomes. On obtient ainsi un décalage entre

les bandes d'absorption et d'émission. Ce phénomène est mieux connu sous le nom de déplacement de Stokes (ou Stokes shift).

Suite à une excitation, l'espèce excitée va chercher à minimiser son énergie. Pour cela, différents processus lui sont accessibles : la migration d'énergie ou le transfert de charges.

On parlera de migration d'énergie lorsque l'exciton se déplace sur différents chromophores d'un même matériau. Un chromophore est défini comme un groupement d'atomes dans une molécule pour lequel la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires correspond à une énergie du spectre visible.

La migration des excitons, espèces neutres, peut se faire par diffusion ou transfert d'énergie. Le transfert d'énergie a été introduit par Förster [32]. Il s'agit d'une interaction dipôle-dipôle, non-radiative pendant laquelle un chromophore donneur excité transfère son énergie à un chromophore accepteur à l'état fondamental. L'exciton migre sur un chromophore voisin proche en énergie mais légèrement plus faible. Durant cette migration, l'exciton perd son énergie (Figure 11).

Le transfert de charge se définit par l'échange d'électrons ou de trous entre un donneur et un accepteur. Des notions d'affinités électroniques et de potentiels d'ionisation interviennent alors. Le transfert peut s'effectuer entre des groupements de différents matériaux, par exemple entre une matrice polymérique et des nanotubes de carbone.

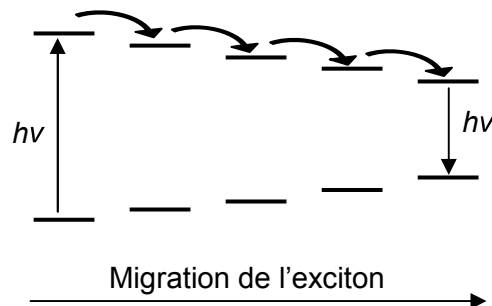


Figure 11 : Migration de l'exciton de chromophore à chromophore

Le cas idéal du segment conjugué ou chromophore isolé, n'est possible que pour des solutions très diluées dans de bons solvants (qui dispersent les chaînes polymériques), les espèces photoexcitées sont alors des excitons singulets intrachaînes. Dans le cas de films, de solutions concentrées ou de solutions dans de mauvais solvants, les chaînes s'agrègent macroscopiquement pour former des pelotes enchevêtrées [33] [34].

Ces chaînes agrégées créent des espèces, émissives ou non, interchaînes. Ces phénomènes seront détaillés par la suite dans le cadre d'un polymère conjugué particulier : le polyfluorène.

## 2. Le polyfluorène et ses dérivés

Le polyfluorène (appelé aussi PFO) est un polymère composé d'unités fluorène (Figure 12).

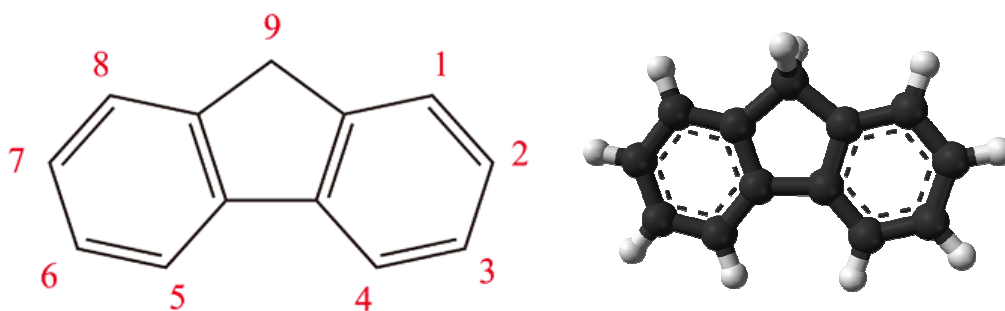


Figure 12 : Schéma structurel du fluorène

Les molécules de fluorène polymérisent en se liant aux atomes de carbone n°2 et 7 ; de petits groupes organiques pouvant se lier aux atomes de carbone n°4, 5 et/ou 9.

Les polyfluorènes sont des polymères conjugués qui ont été très étudiés depuis une trentaine d'années. Ces polymères permettent en particulier la réalisation de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) [28], cellules pour capteur solaires [35], transistors à effet de champ [36]...

Les propriétés de luminescence du PFO sont intéressantes en raison de son haut rendement de luminescence (PLQE pour « Photo Luminescence Quantum Efficiency ») et de son émission dans le bleu [37] [38]. La découverte de matériaux stables émettant dans le bleu est un but majeur de la recherche des polymères luminescents [39].

De plus, ce polymère possède l'avantage de contenir un cycle rigide biphenyl plan qui permet une substitution facile en position C9. Ainsi, des substitutions alkyl augmentent la solubilité du polymère dans les solvants organiques et diminuent sa température de transition vitreuse [40]. De plus, ces améliorations de processabilité ont l'avantage de n'avoir aucune influence significative sur les interactions stériques intermoléculaires, ainsi que les spectres de luminescence. En effet, il a été montré précédemment que les propriétés de luminescence des polymères conjugués provenaient de la double liaison (et plus particulièrement de la liaison  $\pi$ ). On peut citer par exemple les travaux Palilis *et al.* [41] et

[42], qui ont montré que le poly(9,9-di-noctylfluorene) conservait un fort rendement en émission dans la région spectrale du bleu.

Le polyfluorène dissous dans un solvant organique (toluène, chloroforme,...) possède trois pics d'émission caractéristiques. Le premier à 420 nm correspond à la transition intrachaine du singlet 0-0 et est la plus importante. Le second à 448 nm correspond à la transition 0-1 et la dernière à 472 nm à la transition 0-2 [43].

Malheureusement, cette émission dans le bleu n'est pas particulièrement stable une fois à l'état de film solide. Monkman *et al.* ont montré qu'un film de polyfluorène en contact avec l'air ambiant se dégradait au cours du temps [44]. (Figure 13)

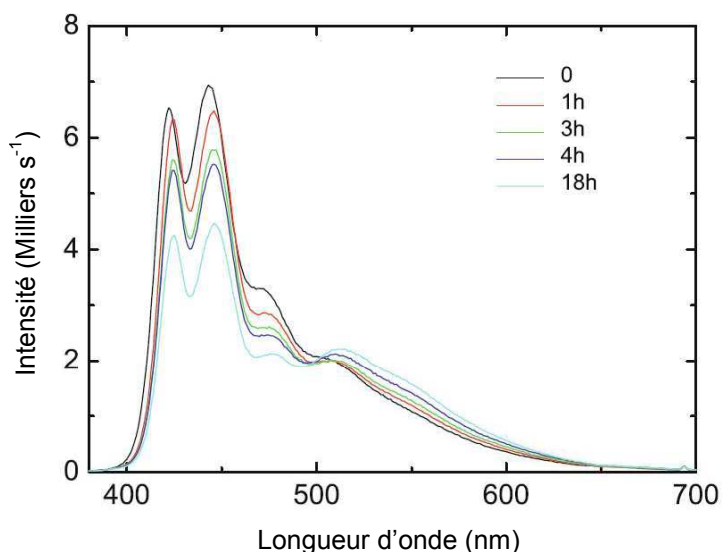


Figure 13 : Spectre d'émission de fluorescence de films de polyfluorène après exposition à l'air à 295 K [44]

Dans cette situation, la couleur d'émission varie du bleu au jaune. Après de nombreuses recherches [45] [46], le phénomène d'oxydation de certaines molécules de fluorène [47] a été proposé pour expliquer la présence de ce nouveau pic d'émission (aussi appelé g-band) situé aux alentours de 540 nm. (Figure 14)

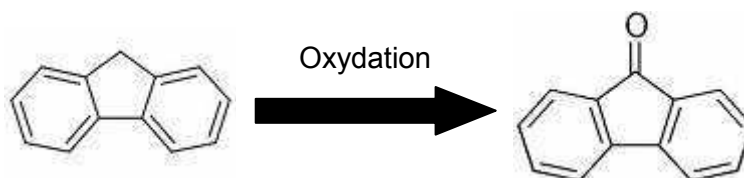


Figure 14 : Oxydation du fluorène en fluorénone

Une fois cette oxydation réalisée, un phénomène de «  $\pi$ -stacking » peut se produire entre les molécules de fluorénone présentes sur la chaîne du polymère et des excimers peuvent se former [48]. Il s'agit d'une liaison non-covalente entre des composés organiques

contenant des cycles aromatiques. Le  $\pi$ -stacking est causé par un chevauchement des orbitales  $p$  du système.

Le  $\pi$ -stacking peut se produire uniquement lorsque les molécules sont suffisamment proches pour partager leur nuage électronique. Cela explique pourquoi cette émission de faible énergie ne se détecte que sur les films solides ou dans les solutions concentrées.

De nombreux essais tels que l'utilisation de polymères à haut poids moléculaire [49] ou l'introduction d'unités substituées dans la chaîne principale du polymère [50] ont été effectués pour éliminer ce phénomène.

Une autre solution pour obtenir une stabilité de l'émission est d'ajouter des unités de fluorenone à l'intérieur de la chaîne du polymère dans le but de promouvoir la formation d'excimer, c'est à dire l'émission jaune [51]. Il faut noter qu'à l'origine, la synthèse de ce copolymère avait pour objectif de mieux comprendre la dégradation de ce type de matériau semiconducteur [52] [53]. Parmi ces études, il avait été constaté que plus la proportion d'unités de fluorenone était prépondérante, plus la bande jaune était importante (par rapport à la bande bleue) [51] [54].

## II. Un support particulier : les matériaux ligno-cellulosiques

Le papier est un matériau couramment utilisé depuis plusieurs centaines d'années. Les matières premières utilisées ont toujours été le bois et l'eau. Pourtant les différentes avancées technologiques ont permis maintenant d'obtenir différents papiers, chacun ayant des propriétés différentes.

Le papier est partout dans notre vie et c'est ainsi que souvent sans s'en rendre compte, on utilise aujourd'hui ce « papier » pour diverses applications. Il est alors possible d'écrire, de payer, de communiquer, de s'alimenter, de se laver, de se soigner, de se protéger, d'embellir ses murs, etc. Ainsi, selon l'application que l'on souhaite, le procédé d'obtention pourra être plus ou moins différent.

Au départ, le papier (du latin *papyrus*) est une matière fabriquée à partir de fibres cellulosiques végétales et animales. Ces fibres naturelles sont constituées principalement de cellulose, de lignine et d'hémicellulose. Des pectines, des pigments et des extractibles peuvent également être trouvés en petite quantité. Pour cette raison, les fibres naturelles sont aussi appelées fibres cellulosiques ou ligno-cellulosiques. Les propriétés des fibres cellulosiques varient fortement sous l'influence de différents paramètres tels que : la composition chimique, la structure intérieure des fibres, l'angle des microfibrilles, les

dimensions des cellules, ainsi que leurs défauts. Tous ces paramètres varient avec les différentes espèces de plantes, mais aussi avec les différentes parties de la plante [55].

## 1. La cellulose

La cellulose est considérée comme le polymère renouvelable le plus abondant sur terre. Ce matériau structuré est organisé en microfibrilles liées les unes avec les autres pour former des fibres de cellulose. La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire composé d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose liées par des liaisons  $\beta$ -1-4 [56]. La structure chimique de la cellulose est présentée sur la Figure 15.

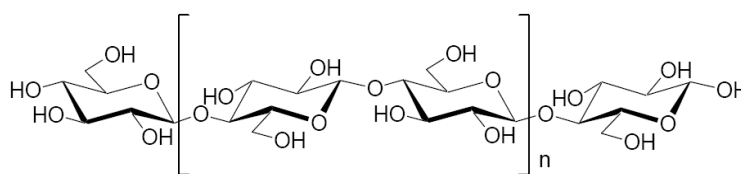


Figure 15 : Structure chimique de la cellulose [57]

Chaque monomère comporte trois groupes hydroxyl. Grâce à leur capacité à former des liaisons hydrogène, ils jouent un rôle majeur dans les propriétés physiques de la cellulose [58].

La microfibrille de cellulose est l'élément de base de la fibre de cellulose, formée durant la biosynthèse. Les chaînes de poly- $\beta$ -(1-4)-D-glucosyl s'agrègent pour former une fibrille, qui correspond à un assemblage de molécules stabilisées latéralement par des liaisons hydrogène intermoléculaires comme cela est montré sur la Figure 16 [59], [60] et [61].



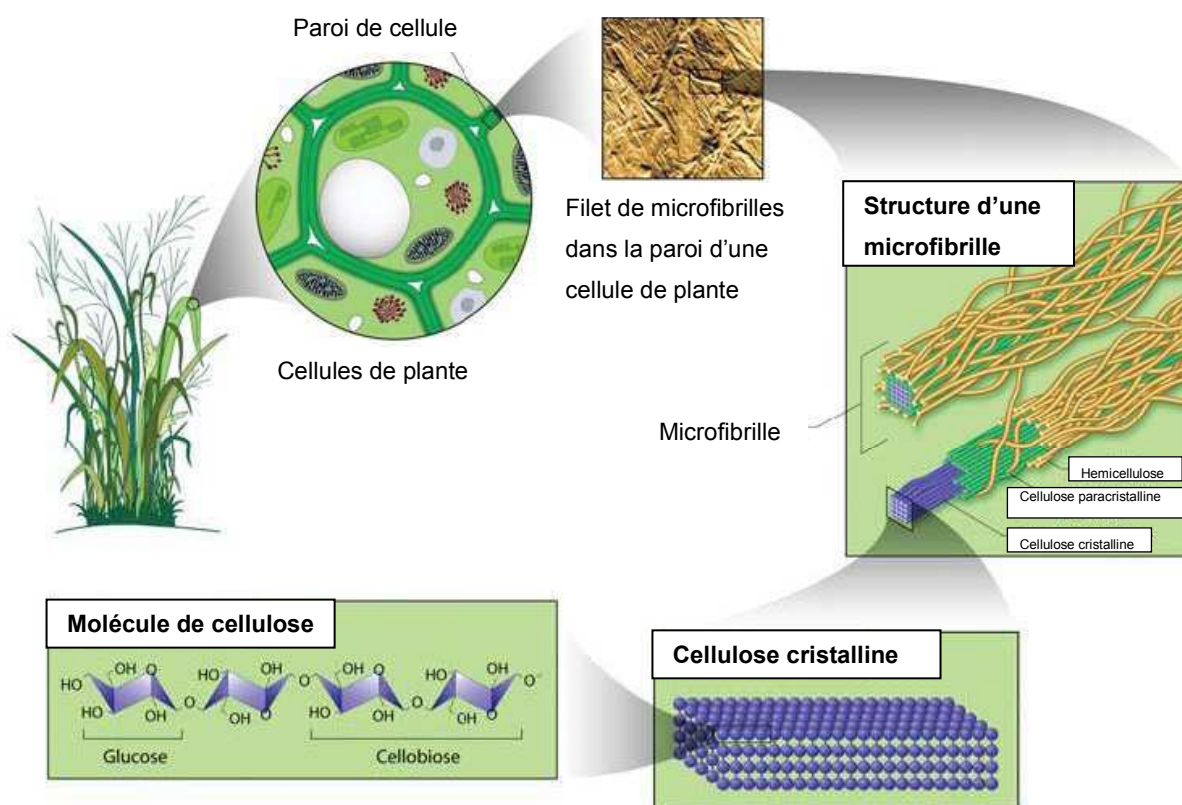


Figure 16 : Schéma de la paroi des cellules de cellulose et de l'organisation des microfibrilles [62]

Chaque fibre cellulosique est un composite dans lequel les microfibrilles sont fixées dans une matrice composée de lignine et d'hémicellulose [63] et [64]. Ces microfibrilles de cellulose ont un diamètre allant de 2 à 20 nm [65] et [66]. Chaque microfibrille peut être considérée comme un fil de cristaux de cellulose liés par des zones désordonnées amorphes le long de l'axe de la microfibrille [67].

Ces cristaux de cellulose sont appelés « whiskers ». Ces matériaux ne sont pas le but de notre étude, mais ils sont également en plein développement, particulièrement dans le domaine du renforcement mécanique de polymères [68], [69] et [70].

## 2. Les Microfibrilles de Cellulose (MFCs ou NFCs)

Des microfibrilles de cellulose obtenues par un traitement mécanique de désintégration des cellules de bois ont été élaborées pour la première fois par Herrick *et al.* [71] et Tubark *et al.* [72] en 1983. Ce nouveau type de matériau cellulosique a été nommé MFC (pour microfibrillated cellulose). Une nomenclature n'a pas été clairement établie car certaines personnes parlent aussi de nanofibrilles de cellulose (NFCs).

Les MFCs peuvent être vues comme un matériau cellulosique, composé de cellulose modérément dégradé ayant une surface spécifique importante, obtenu par un procédé d'homogénéisation (processus mécanique permettant le fractionnement de particules en suspension) [73].

Contrairement aux whiskers de cellulose qui sont droits et rigides, les MFCs sont des nanoparticules fortement allongées et flexibles (Figure 17). Elles sont composées de microfibrilles de cellulose plus ou moins individualisées, possédant une largeur allant de 10 à 100 nm et une longueur de l'ordre de quelques microns [59]. Cet ensemble présente une structure pouvant ressembler à une toile [65].

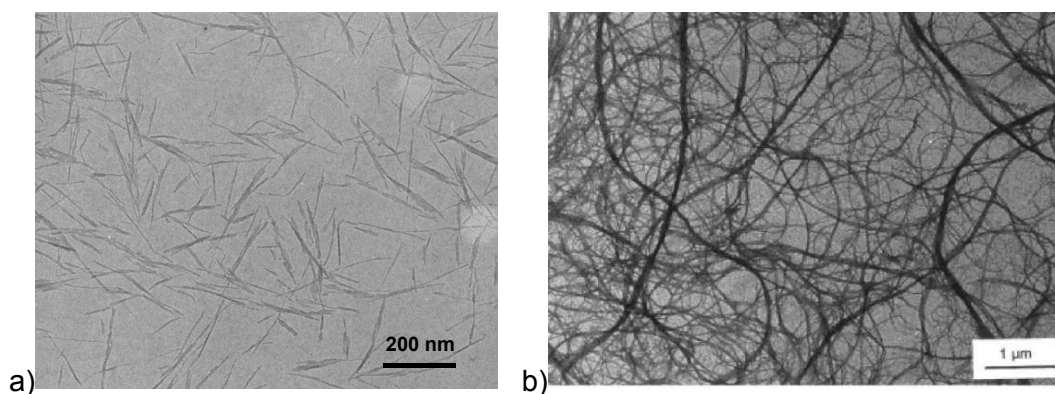


Figure 17 : a) Whiskers avec hydrolyse acide ; b) MFCs avec traitement enzymatique

Pour leurs études, Herrick et Tubarck ont utilisé un homogénéiseur Gaulin, modèle 100-KF3-8BS, avec une pression de 8000 psi et une température d'environ 75°C. Initialement, la pulpe de bois a été pré-coupée pour réduire la longueur des fibres à 0.6-0.7 mm. Après plusieurs traitements d'homogénéisation, ils ont obtenu une dispersion diluée de MFCs, qui avait l'apparence d'un gel.

Pour fabriquer une suspension faite de microfibrilles, il faut réussir à éclater les fibres en détruisant les liaisons hydrogènes qui maintiennent les microfibrilles entre elles (~20MJ/kg.mol). La principale difficulté est de ne pas détruire la fibre en longueur car le renfort apporté dépend du degré de polymérisation des microfibrilles créées et du rapport longueur sur diamètre (dit ratio L/d) [74]. Ce ratio est de l'ordre de la centaine pour les MFCs, tandis qu'il est proche de la dizaine pour les whiskers.

Au cours des dernières années, les MFCs ont été de plus en plus étudiées et les domaines d'utilisation ont été très larges [75]. Grâce à leur ratio L/d et à leurs propriétés mécaniques, les MFCs ont été utilisées comme modificateurs de rhéologie [76] et comme agents de renforcement dans des matrices polymères [77].

### III. Les différents procédés pour la fonctionnalisation

Lors de l'étape de fonctionnalisation, l'objectif est d'obtenir un matériau présentant certaines propriétés, que ce soit en surface ou dans la masse du support cellulosique.

La fonctionnalisation est un domaine très vaste et de nombreuses possibilités existent pour ainsi traiter un support fibreux. Le Tableau 3 présente quelques uns de ces moyens.

<i>Etape de fonctionnalisation</i>	<i>Traitement</i>	<i>Procédé</i>
Avant la fabrication du support	Massique	Adsorption (Traitement physico-chimique)
Avant la fabrication du support	Massique	Greffage (Traitement chimique)
Pendant la fabrication du support	Massique	Filtration
Après la fabrication du support	Surfacique	Enduction / Impression

**Tableau 3 : Moyens de fonctionnalisation de supports fibreux**

D'une manière générale, la fonctionnalisation peut avoir lieu au cours de trois étapes lors de la fabrication du support. Dans un premier cas, la fonctionnalisation est effectuée sur les fibres cellulosiques grâce à des phénomènes d'adsorption ou de greffage. Une fois ces fibres fonctionnalisées, la formation du support peut être effectuée et un support fonctionnalisé peut ainsi être obtenu.

La fonctionnalisation peut aussi avoir lieu lors de la formation du support par filtration. Dans ce cas, les fibres forment un réseau et retiennent les composants ajoutés.

La dernière possibilité est de fonctionnaliser le matériau non plus dans la masse, mais en surface. Des techniques telles que l'enduction ou l'impression sont ainsi couramment utilisées.

## A. Dispersions de nanoparticules

Les suspensions colloïdales sont des mélanges constitués de deux phases distinctes et dont les dimensions de la phase discontinue varient généralement entre 2 et 200 nm. Le terme « colloïde » est apparu à l'époque où les produits semblaient constitués d'une seule phase (à la vue de l'œil). Bien sûr, à l'heure actuelle, les avancées technologiques des microscopes nous permettent de descendre à des tailles bien inférieures.

La taille des particules est similaire aux distances d'interactions des forces qui interagissent entre les particules. Ce facteur est une des clés de la compréhension des comportements si particuliers des systèmes colloïdaux. Typiquement, la distance des forces inter-particulaires varie de 0.1 à 0.5  $\mu\text{m}$  selon qu'il y ait des forces d'attraction entre les particules ou des forces de répulsion.

### 1. Stabilité des systèmes colloïdaux

Les dispersions sont instables du point de vue thermodynamique. Cependant, elles peuvent être stables du point de vue cinétique. Cela signifie que d'un point de vue strictement énergétique, ces mélanges ne sont pas stables. Par contre, le temps nécessaire pour que cette perte de stabilité se réalise est parfois tellement long, que l'on parle de stabilité cinétique.

Deux forces principales s'appliquent entre les différentes entités et les différentes phases : les interactions électrostatiques et les interactions de van der Waals.

- Interactions électrostatiques

Il existe de nombreux mécanismes pour une surface d'acquérir une charge. Parmi les plus importantes, on peut noter :

- Ionisation ou dissociation de groupes. Par exemple, la dissociation de protons à partir de groupes tels que OH ou COOH, entraîne une charge négative à la surface.
- Adsorption sur la surface non-chargée d'ions provenant d'une solution.

Quel que soit le mécanisme qui permet de charger la surface, cette dernière est contrebalancée par une charge d'égale intensité mais de signe opposé. Cette neutralité est réalisée par la présence de contre-ions. Cet ensemble forme une double couche

électronique entre les deux phases. Le modèle initial de cet équilibrage de charges a été donné par Helmholtz en 1879. Dans ce cas, la double couche a été assimilée à un condensateur classique, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface (Figure 18). Ces derniers, localisés dans un espace appelé couche diffuse, sont appelés contre-ions en raison de leur charge opposée à celle de la surface et sont localisés sur un plan situé à une distance d'un diamètre moléculaire. Cependant, ce modèle ne reflète pas complètement la réalité en raison de la diffusion des contre-ions à travers la solution à cause de l'agitation thermique (mouvement brownien).

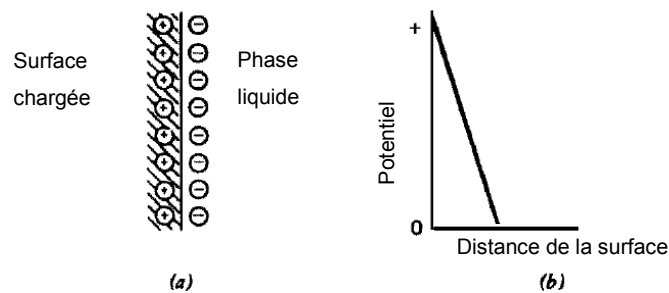


Figure 18 : Modèle de la double couche de Helmholtz a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface [78].

Le mouvement brownien disperse les ions qui compensent la charge de la surface. En partant de cette base, Gouy et Chapman (1913) ont envisagé une contribution diffuse des contre-ions [79]. La concentration de ces derniers décroît progressivement avec la distance de la surface chargée. (Figure 19)

Bien que ce modèle permette de mieux décrire le comportement de l'interface, il possède quelques faiblesses, notamment lorsque les surfaces planes exhibent des charges de surfaces importantes. Dans ce cas, la capacitance de la couche diffuse devient infinie. De plus, ce modèle repose sur l'hypothèse que les ions sont infiniment petits et peuvent s'approcher de la surface sans aucune restriction, ce qui ne correspond pas à la réalité.

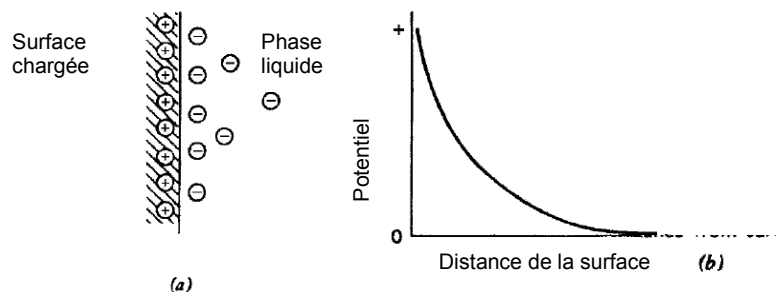


Figure 19 : Modèle de la double couche de Gouy-Chapman. a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface [78].

Stern en 1924 [80], combine les représentations de Helmholtz et de Gouy-Chapman en posant l'hypothèse que les ions ont une taille finie. Dans ce modèle (Figure 20), la phase liquide est divisée en deux couches (la limite entre les deux couches est appelée plan de Stern):

- une première couche, près de la surface, où les contre-ions sont fixes.
- une deuxième couche diffuse où les ions sont soumis à l'agitation thermique

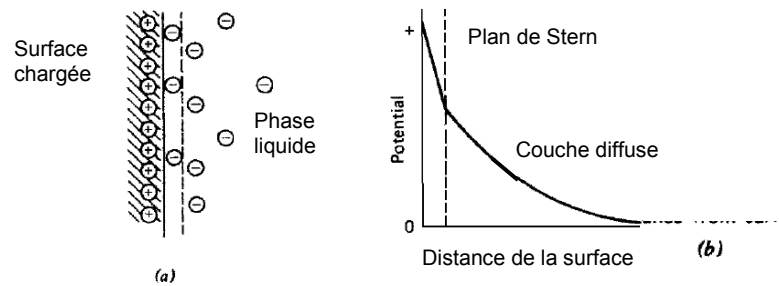


Figure 20 : Modèle de Stern. a) Distribution des contre-ions ; b) Potentiel électrique en fonction de la distance de la surface [78].

- Forces de van der Waals

Bien que ces interactions soient plus faibles que les interactions électrostatiques, les forces attractives de van der Waals jouent un rôle clé dans les phénomènes impliquant des attractions intermoléculaires. Elles peuvent être considérées comme la somme de trois composantes :

- Les forces de Keesom (effets d'orientation)

Les forces de Keesom résultent d'une interaction intermoléculaire entre dipôles permanents et sont principalement liées à l'électronégativité. Elles apparaissent entre au moins deux molécules polaires (dipôles dits permanents), d'où leur ancien nom d'interaction «dipôle-dipôle». Les forces de Keesom sont directionnelles.

Pour deux dipôles de moments dipolaires permanents respectifs  $\mu_1$  et  $\mu_2$  éloignés d'une distance moyenne  $r$  (m), l'énergie potentielle s'écrit :

$$E_{Keesom} = \frac{-\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4\pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot k_B \cdot T \cdot r^6} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec :  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ), et  $T$  la température (K).

➤ *Les forces de Debye (effets d'induction)*

Les forces de Debye sont les forces intermoléculaires résultantes de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. L'énergie en découlant peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{Debye} = -\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_1 + \mu_2^2 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot r^6} \quad \text{Eq. 13}$$

Avec :  $\mu_1$  et  $\mu_2$  les moments dipolaires de chaque dipôle,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les polarisabilités de chaque dipôle

➤ *Les forces de London (effets de dispersion)*

Les forces de dispersion de London sont des forces faibles intermoléculaires créées par des dipôles induits. Elles existent du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui crée un léger moment dipolaire. Ainsi à chaque distribution inhomogène se crée un moment dipolaire induit qui peut interagir avec les moments dipolaires induits des molécules voisines et une force s'exerce entre les molécules.

Pour deux molécules de polarisabilité respectives  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  ( $C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$ ) éloignés d'une distance moyenne  $r$  (m), l'énergie des forces de dispersion de London s'écrit :

$$E_{London} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{h \cdot \nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot r^6} \quad \text{Eq. 14}$$

Avec  $h$  la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  la fréquence électronique d'absorption (Hz)

➤ *Cas particulier des liaisons hydrogènes.*

La liaison hydrogène est une liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle. Elle est de basse intensité (vingt fois plus faible que la liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Bien que de la même famille que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité : leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure à celle de la force de van der Waals.

En prenant en compte toutes ces contributions, on peut exprimer les forces de van der Waals sous la forme suivante :

$$V_A = -\frac{k}{D^6} \quad \text{Eq. 15}$$

Avec  $k$  étant une constante et  $D$  la distance intermoléculaire

En intégrant cette force sur tous les atomes d'un volume en interaction avec les atomes d'un autre volume, on obtient une valeur finale de l'énergie d'interaction entre ces deux volumes. La Figure 21 présente les différentes valeurs possibles pour des volumes tels que des sphères ou des surfaces planes.

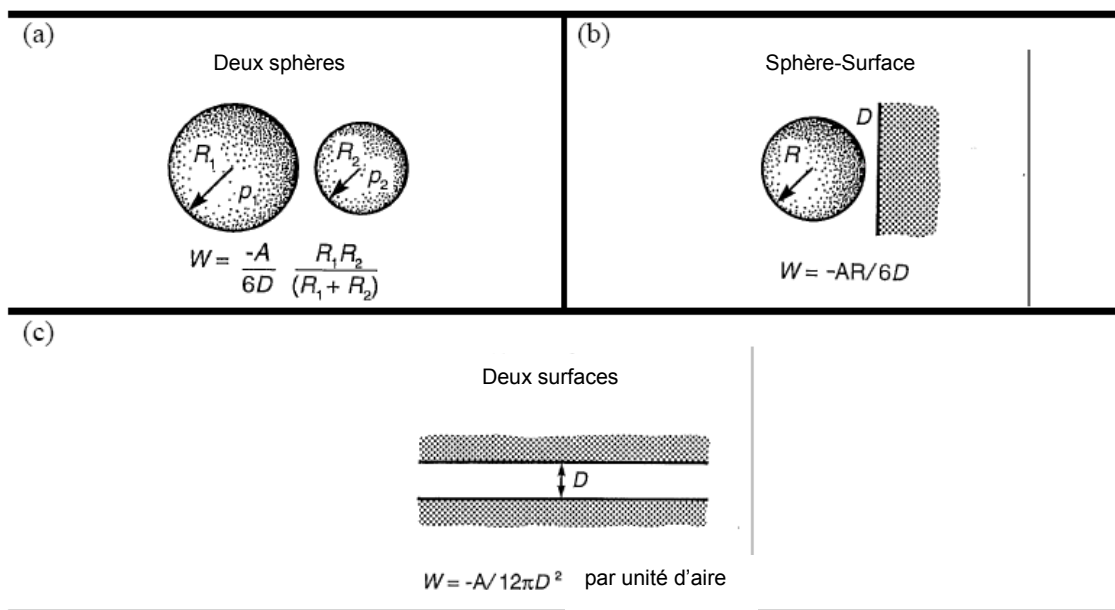


Figure 21 : Energies d'interaction des forces de van der Waals pour a) deux sphères ; b) une sphère et une surface plane ; c) deux surfaces planes [81].

- Théorie DLVO

Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek ont développé une analyse théorique des interactions entre des particules colloïdales, nommée théorie DLVO [82] [83].

Pour ce modèle, la combinaison linéaire des forces attractives (Van der Waals,  $V_A$ ) et répulsives (double couche électrique,  $V_R$ ) donne l'énergie totale d'interaction  $V_T$ .

$$V_T = V_A + V_R \quad \text{Eq. 16}$$

La somme de ces potentiels attractifs et répulsifs peut présenter différents profils selon la concentration en électrolyte et la température de la dispersion. Ces deux paramètres vont déterminer la stabilité de la dispersion.



La Figure 22 présente un exemple de l'interaction entre deux particules de dioxyde de titane pour différentes concentrations en électrolyte.

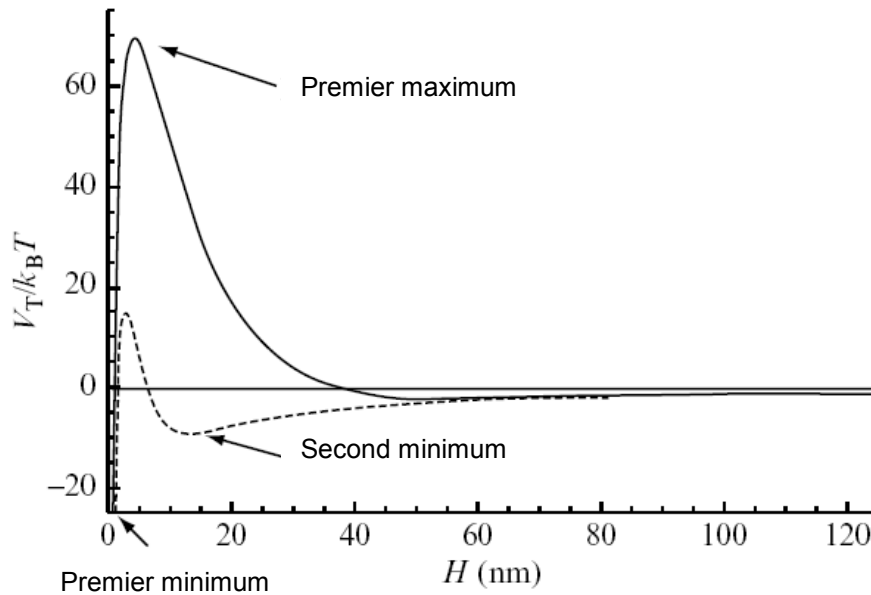


Figure 22 : Energie d'interaction calculée pour des particules de dioxyde de titane (forme rutile) pour des concentrations de 1mM (—) et 10mM (-----) en chlorure de sodium. Rayon des particules : 100nm [84].

Différentes évolutions peuvent être constatées. Le premier minimum indique que l'état d'agrégation est la condition de plus basse énergie. Le premier maximum empêche l'agglomération des particules et correspond à une barrière d'énergie qui doit être dépassée pour qu'une agrégation puisse se produire.

- Pour des électrolytes faiblement concentrés, la présence d'un pic maximum peut être constatée. Ce pic agit comme barrière d'énergie.
- Pour des solutions moins diluées, l'amplitude du pic devient de plus en plus faible. Dans les cas extrêmes, la barrière d'énergie peut devenir négative et des phénomènes d'agrégation tels que la coalescence ou la floculation peuvent se produire.
- Pour des distances plus importantes, l'énergie d'interaction décroît jusqu'au second minimum (ce dernier n'existe pas tout le temps), tant que les interactions d'attraction restent plus fortes que celles de répulsion.

Le mouvement des particules est gouverné par l'agitation thermique et la distribution d'énergie peut être décrite par l'équation de Boltzmann. La stabilité cinétique peut ainsi être prédite, car le ratio d'agrégation doit être proportionnel à  $\exp\left(-\frac{V_T}{k_B T}\right)$ .

Lorsque  $V_T \gg k_B T$ , les particules vont se trouver dans un état colloïdalement stable.

Pour garantir la stabilité d'une dispersion, il faut donc soit augmenter les forces répulsives électrostatiques, soit diminuer les forces attractives. Pour cela, deux techniques sont possibles : la stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique.

Les tensioactifs ont l'avantage de pouvoir combiner ces deux phénomènes. Nous allons donc détailler ces molécules un peu particulières.

## 2. Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent la particularité de posséder des affinités pour deux milieux incompatibles [85]. En effet, elles présentent deux parties de polarité différentes, l'une lipophile (et apolaire) et l'autre hydrophile (et polaire). Ces composés, aussi appelé surfactants, ont pour propriété de se placer aux interfaces et de diminuer la tension de surface entre deux phases. En se plaçant aux interfaces entre les différentes phases du système, les tensioactifs ont pour conséquence de diminuer l'énergie libre interfaciale du système.

Les tensioactifs courants dans les systèmes aqueux sont basés sur une chaîne carbonée apolaire et une tête polaire. Cette tête hydrophile peut être chargée ou pas. Selon la charge, les tensioactifs peuvent être classés dans les groupes suivants :

- Anionique

Dans ce cas, la charge portée par la tête de la molécule est négative. Cette classe constitue 70-75% de la consommation mondiale de tensioactifs [86]. Un des exemples le plus courant est le dodécylsulfate de sodium, plus connu sous le nom de SDS.

- Cationique

Dans ce cas, la charge portée par la tête de la molécule est positive. Cette classe constitue uniquement 10-15% de la consommation mondiale.

Les tensioactifs cationiques sont relativement peu utilisés en raison de leur toxicité. Ils se lient en effet aux composants anioniques des cellules biologiques (lipides, protéines et acides nucléiques). Inversement, on les emploie pour leur action bactéricide.

- Zwitterioniques

Dans ce cas, la molécule ne possède non pas une charge, mais deux non dissociables, de signe opposé. Suivant le pH du milieu, ces molécules libèrent soit un ion positif, soit un ion négatif. En effet, en pH alcalin, ils se comportent comme des anioniques ; alors qu'en pH acide, ils se comportent comme des cationiques. L'énorme avantage de ces tensioactifs est qu'ils sont compatibles avec n'importe quel autre tensioactif.

- Non-ioniques

Dans ce cas, la molécule ne possède aucune charge. Le plus souvent, la partie hydrophobe de la molécule est une chaîne hydrocarbonée, notée  $C_m=CH_3(CH_2)_{m-1}$  et la partie hydrophile est une chaîne oxyéthylénée  $EO_n=(CH_2CH_2O)_n$  [87].

a) *Concentration micellaire critique*

Une des propriétés principales des tensioactifs est de s'adsorber aux interfaces entre différentes phases. Une des conséquences de cette adsorption est une diminution de l'énergie interfaciale entre les deux phases présentes. Lorsque l'une des phases est liquide, et l'autre gazeuse, on emploie souvent le terme de « tension de surface » à la place d'énergie interfaciale. Par exemple, la tension de surface de l'eau (en contact avec de l'air) est proche de  $72 \text{ mN.m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

La Figure 23 présente deux exemples de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration d'une solution aqueuse (A/W) ou huileuse (O/W) de tensioactifs.

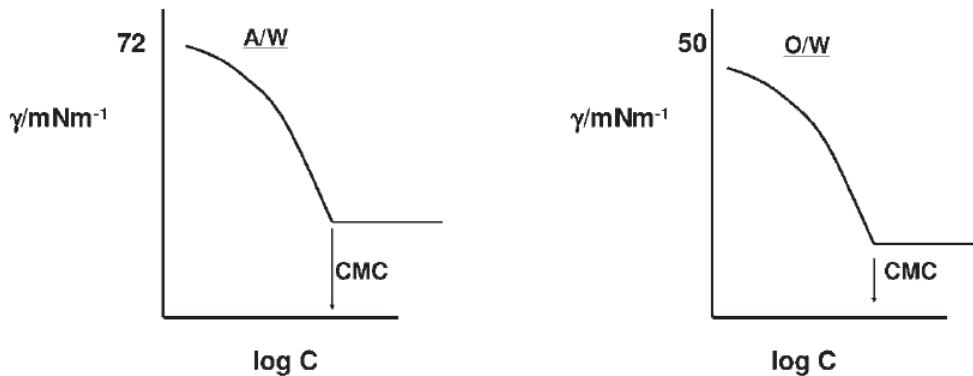


Figure 23 : Tension de surface en fonction de la concentration d'une solution aqueuse ou huileuse de tensioactifs. CMC : Concentration Micellaire Critique [88]

Pour des faibles concentrations en tensioactifs, la tension de surface diminue avec l'augmentation de la concentration. Dans ce cas, l'équation de Langmuir-Szyszkowski relie la concentration en tensioactif à l'interface et sa concentration dans le volume dans la phase liquide :

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{a_L + C} \quad \text{Eq. 17}$$

$$\gamma = \gamma_{\infty} - RT \ln \left( 1 + \frac{C}{a_L} \right) \quad \text{Eq. 18}$$

Avec :

-  $\Gamma$  la concentration superficielle en tensioactif à la concentration d'équilibre  $C$  (mol.L<sup>-1</sup>),

$\Gamma = \frac{n}{A}$ , avec  $n$ , nombre de moles de tensioactif à la surface (mol) et  $A$ , l'aire interfaciale (m<sup>2</sup>).

-  $\Gamma_{\infty}$  la concentration superficielle en tensioactif à la saturation de l'interface (mol.m<sup>-2</sup>)

-  $\gamma$  la tension de surface (mN.m<sup>-1</sup>)

-  $\gamma_{\infty}$  la tension de surface en l'absence de tensioactif (mN.m<sup>-1</sup>)

-  $a_L$  une constante ( $= 55.3 \exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right)$ ) en mol.L<sup>-1</sup>, à la température  $T$  (K) avec  $\Delta G^{\circ}$

l'énergie libre d'adsorption à dilution infinie [78]

Cependant, cette diminution ne se prolonge pas indéfiniment et atteint une valeur limite à partir d'une certaine concentration en surfactant que l'on appelle « concentration micellaire critique » (CMC). Au dessus de cette concentration, les tensioactifs ne sont plus à l'état de molécules individuelles, mais s'agrègent pour former des micelles (Figure 24). Dans ce cas, les surfactants ont tendance à former un volume fermé de manière à ce que la partie hydrophobe soit éloignée de l'eau.

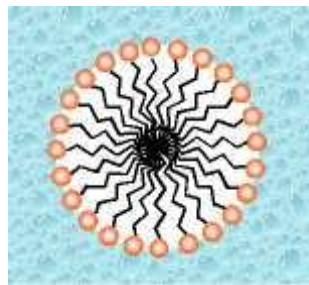


Figure 24 : Schéma d'une micelle [89]

### *b) Température Krafft et point de trouble.*

La température Krafft est la température minimale à laquelle les tensioactifs ioniques peuvent former des micelles. En dessous de cette température, des micelles ne peuvent pas se former. En effet, la solubilité du tensioactif devient égale à la concentration micellaire critique (CMC) [90]. La température Krafft est le point de changement de phase en dessous

de laquelle le tensioactif reste sous une forme cristalline, même en solution aqueuse. La Figure 25a présente de manière simplifiée ce phénomène.

Pour les tensioactifs non ioniques, il existe une température appelée point de trouble (« cloud point ») à laquelle la solution commence à présenter une séparation de phase et à devenir trouble. Ce phénomène est présenté sur la Figure 25b.

La température micellaire critique (CMT) correspond à la température minimale à laquelle les tensioactifs peuvent former des micelles. Dans le cas des tensioactifs ioniques, la CMT correspond à la température Krafft.

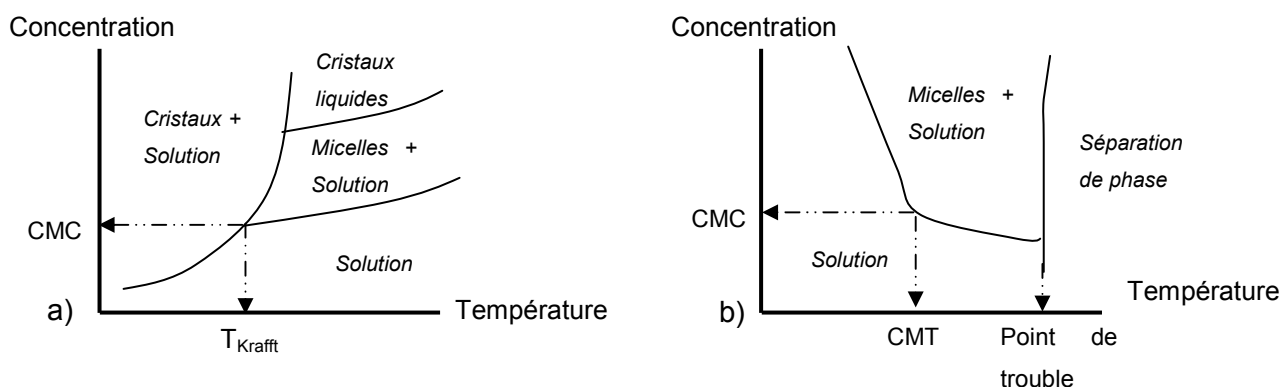


Figure 25 : a) Température Krafft (tensioactifs ioniques), b) Point de trouble (tensioactifs non ioniques)

Il a été vu précédemment que généralement les tensioactifs étaient composés d'une chaîne carbonée. Le fait d'augmenter la longueur de cette chaîne a pour conséquence d'augmenter la température Krafft, car cela amplifie les forces de Van der Waals.

### 3. Les émulsions

Les émulsions sont des dispersions constituées de deux liquides non miscibles. Une des deux phases est dispersée dans la phase continue sous forme de petites gouttelettes. Chaque substance liquide est appelée phase et généralement il s'agit d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse. Une émulsion huile dans eau (H/E) est appelée « directe », alors qu'une émulsion eau dans huile (E/H) est appelée « inverse » (Figure 26)

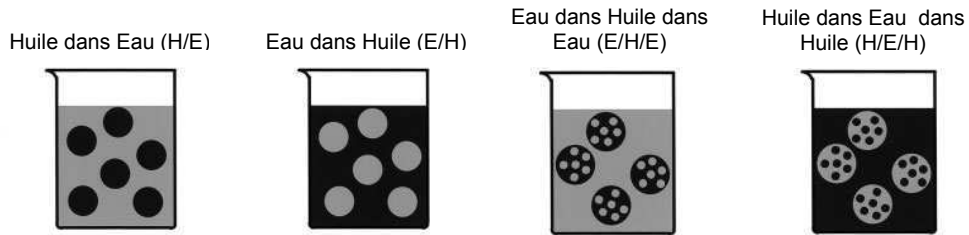


Figure 26 : Les différents types d'émulsion [91]

Pour pouvoir disperser ces deux liquides non-miscibles, l'utilisation de tensioactifs est requise. Le choix de ce composé est crucial, non seulement au cours de la formation de l'émulsion, mais aussi pour sa stabilité à long terme.

De nombreux phénomènes physiques peuvent casser la stabilité de ce procédé durant le stockage de la dispersion. La Figure 27 récapitule les problèmes pouvant entraîner une rupture de la stabilité.

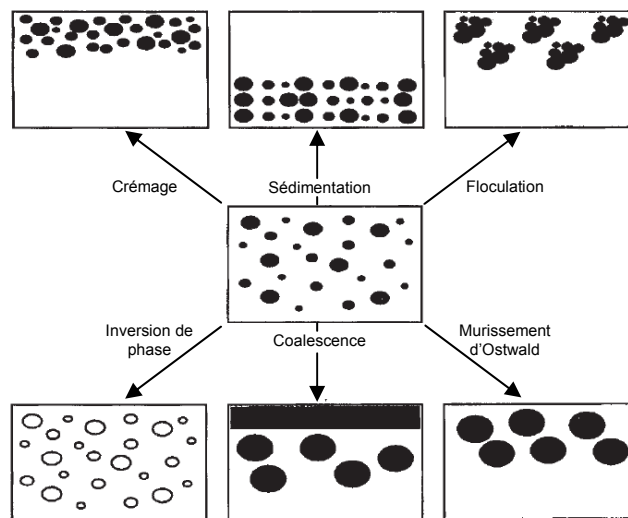


Figure 27 : Représentation schématique des différents phénomènes pouvant déstabiliser une émulsion [88].

Ces différents phénomènes qui peuvent déstabiliser l'émulsion vont être rapidement présentés.

- *Crémage et sédimentation*

Ces phénomènes résultent de forces extérieures (généralement gravitationnelle ou centrifuge). Lorsque ces forces dépassent l'agitation thermique des gouttes (mouvement Brownien), un gradient de concentration se développe dans le système de telle manière que les gouttes les plus grosses montent rapidement vers le haut de la dispersion (à condition que la densité de la phase dispersée soit plus faible que celle de la phase continue). Dans ce cas, on a affaire au phénomène de « crémage ». A l'opposé, si la densité de la phase

dispersée est plus importante, les gouttes iront vers le fond du système et un phénomène de « sédimentation » se produira.

- *Floculation*

Ce phénomène correspond à l'agglomération des gouttes (sans changement de la taille originale des particules). C'est le résultat des forces attractives de van der Waals. La floculation se produit lorsque les forces répulsives ne sont pas assez fortes pour repousser suffisamment les gouttes à une distance où les forces de van der Waals sont beaucoup plus faibles.

- *Mûrissement d'Ostwald*

Ce phénomène résulte de la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue.

Plus la taille des gouttelettes diminue, plus la pression de Laplace  $\left(\Delta P = \frac{2\gamma}{R}\right)$  qui s'applique entre les deux phases augmente. Au cours du temps, les molécules des petites gouttes diffusent à travers la phase continue et rejoignent les gouttes plus grosses [92]. Ceci a pour conséquence, une augmentation de la distribution de taille des gouttes. Une solution possible consiste à ajouter dans les gouttes un composant qui est totalement non-miscible avec la phase continue [93].

- *Coalescence*

Ce phénomène se produit lorsque le film liquide entre les gouttes se réduit jusqu'à se rompre. A ce moment, deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse. Le cas limite de ce phénomène est la séparation totale de l'émulsion en deux phases liquides distinctes. Ce phénomène résulte de l'approche de gouttes adjacentes où les forces de Van der Waals sont fortes et empêchent leur séparation.

- *Inversion de phase*

Lors de ce phénomène, un échange a lieu entre la phase dispersée et la phase continue. Par exemple, une émulsion H/E deviendra une émulsion E/H et inversement. Deux raisons principales existent : le changement du ratio  $V_{Eau}/V_{Huile}$  et un changement de température. En effet, il existe une température particulière au dessus de laquelle un changement de phase se produit. Cette température est appelée température de transition de phase (PIT). Concernant le ratio  $V_{Eau}/V_{Huile}$ , il semble évident qu'il est difficile d'obtenir une émulsion ayant une phase continue beaucoup plus faible en volume que la phase dispersée. La Figure 28 présente un schéma mettant en évidence l'impact de ces deux paramètres.

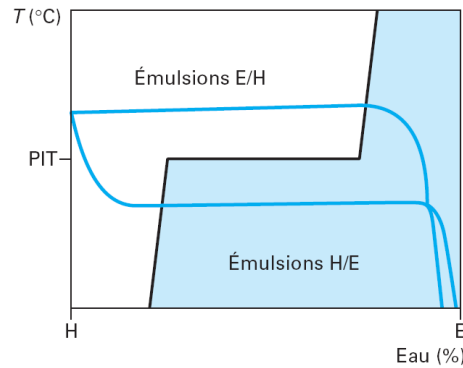


Figure 28 : Evolution en fonction de la température et du rapport Eau/Huile du type d'émulsion obtenue [94].

Ces phénomènes dépendent grandement des paramètres suivants :

- la distribution de taille des gouttes, ainsi que la différence de densité entre les deux phases
- l'amplitude des forces attractives, par rapport aux forces répulsives (influe sur la floculation)
- la solubilité des gouttes dispersées et la distribution de taille des gouttes (ce qui détermine le mûrissement d'Ostwald)
- la stabilité du film liquide qui détermine la coalescence
- inversion de phase.

#### 4. Le procédé de miniémulsification

Les émulsions sont généralement classées dans un des trois groupes suivants : macroémulsions, miniémulsions ou microémulsions. Comme le nom l'indique, une des distinctions majeures entre ces trois catégories est la taille des gouttes présentes dans le système. La deuxième différentiation importante est la stabilité de l'émulsion. Dans ce cas précis, la stabilité se réfère généralement au temps s'écoulant avant une dégradation notable de l'émulsion. On appelle dégradation l'état de l'émulsion lorsque des gouttes plus grosses que l'émulsion initiale se forment. La Figure 29 illustre d'une manière générale la relation entre la taille des gouttes et la stabilité de l'émulsion pour les trois types de dispersions.



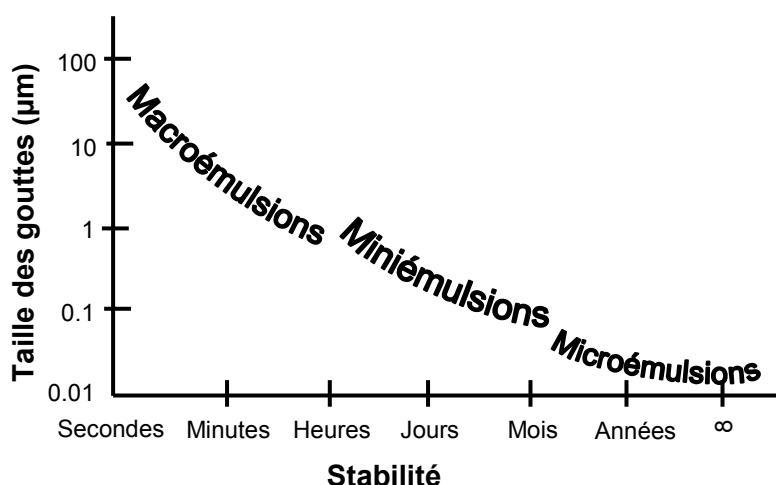


Figure 29 : Représentation de la stabilité des émulsions en fonction de la taille des gouttes, d'après [95]

Les macroémulsions ont une taille de gouttes relativement large (1-100  $\mu\text{m}$ ) et leur stabilité est limitée à quelques minutes. La séparation de phase est rapide, à moins que le système ait été bien mélangé. A l'opposé, les microémulsions, avec des tailles variant de 10 à 100 nm, peuvent être thermodynamiquement stables (c'est à dire indéfiniment stable). Une assez large quantité d'émulsifiants est généralement utilisée pour préparer de telles émulsions. Les miniémulsions sont classées entre les macro et les microémulsions, que ce soit en terme de taille de goutte (de 50 à 500 nm) ou de stabilité de l'émulsion. De telles émulsions peuvent être stables de quelques jours à quelques mois (métastable).

De plus, les miniémulsions sont typiquement formées en soumettant le système eau/huile à un fort champ de cisaillement créé par des appareils tels que des ultrasonifieurs, des homogénéisateurs ou des microfluidiseurs. Ces techniques utilisent le cisaillement mécanique et/ou la cavitation pour casser la phase huileuse en gouttelettes sub-microniques. Actuellement, l'ultrasonification est utilisée uniquement pour l'homogénéisation de petits volumes (typiquement 100 mL), tandis que les microfluidiseurs ou les homogénéisateurs haute pression sont adéquats pour des volumes plus importants (1L et plus).

Pour obtenir une dispersion aqueuse de particules de polymère, la première étape consiste à solubiliser le polymère (ou le monomère) dans la phase huileuse. La seconde étape consiste à créer des gouttes huileuses dans la phases aqueuse à l'aide d'une agitation mécanique. Une fois ces gouttes créées, une ultrasonification est appliquée dans le but de diminuer la taille des gouttelettes. En effet, grâce à cette haute énergie volumique, les gouttes se rompent (fission) en gouttelettes de tailles inférieures. En dessous d'une certaine taille, les gouttelettes n'arrivent pas à garantir leur taille et fusionnent avec leurs voisines. Ce

phénomène de fission-fusion se prolongeant tout au long de l'ultrasonification, la polydispersité de la taille des gouttelettes diminue jusqu'à ce que l'ensemble des gouttelettes atteigne une taille fixe (Figure 30).

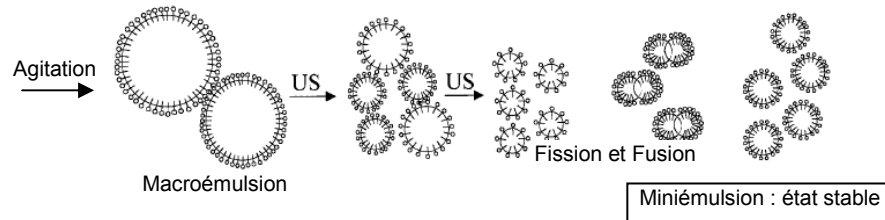


Figure 30 : Formation de miniémulsions par ultrasonification [96].

Un autre avantage de la miniémulsion (par rapport à la microémulsion) est le fait qu'elle nécessite une concentration plus faible en tensioactif. Tout d'abord, plus les gouttes sont petites, plus la surface interfaciale totale est importante, ce qui nécessite plus de surfactant pour les stabiliser. De plus, Landfester [97] a montré que dans le cas des miniémulsions, la surface couverte par une molécule de surfactant était plus faible que dans le cas des microémulsions.

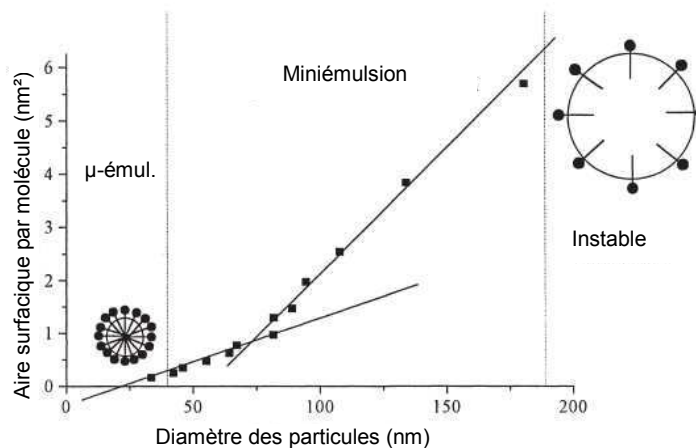


Figure 31 : Dépendance de l'aire surfacique par molécule de SDS en fonction de la taille des particules [97].

Une fois la miniémulsion obtenue, deux techniques peuvent être utilisables pour obtenir des dispersions de nanoparticules :

- la méthode par évaporation de solvant
- la polymérisation en émulsion

Dans les deux cas, il s'agit d'une miniémulsification (comme décrit précédemment) avec une phase aqueuse constituée d'eau et de tensioactif. Par contre, la phase huileuse sera différente, ainsi que l'étape suivante permettant l'obtention de la dispersion finale.

a) *La méthode par évaporation de solvant*

Dans ce cas, la phase « huileuse » est constituée d'un polymère déjà formé dissous dans un solvant organique, non miscible avec l'eau, dont la température d'ébullition est largement inférieure à celle de l'eau. Dans ce cas, pour passer de la miniémulsion à la dispersion de nanoparticules, il suffit de chauffer la solution à une température suffisamment importante pour évaporer le solvant. En théorie, la taille des particules sera liée à la taille initiale des gouttes, ainsi qu'à la concentration initiale du polymère dans le solvant. Cependant, si les particules deviennent trop petites, des phénomènes tels que la coalescence vont mener à des agglomérations entre différentes particules. Desgouilles présente l'exemple de deux polymères différents dissous dans de l'acétate d'éthyl [98].

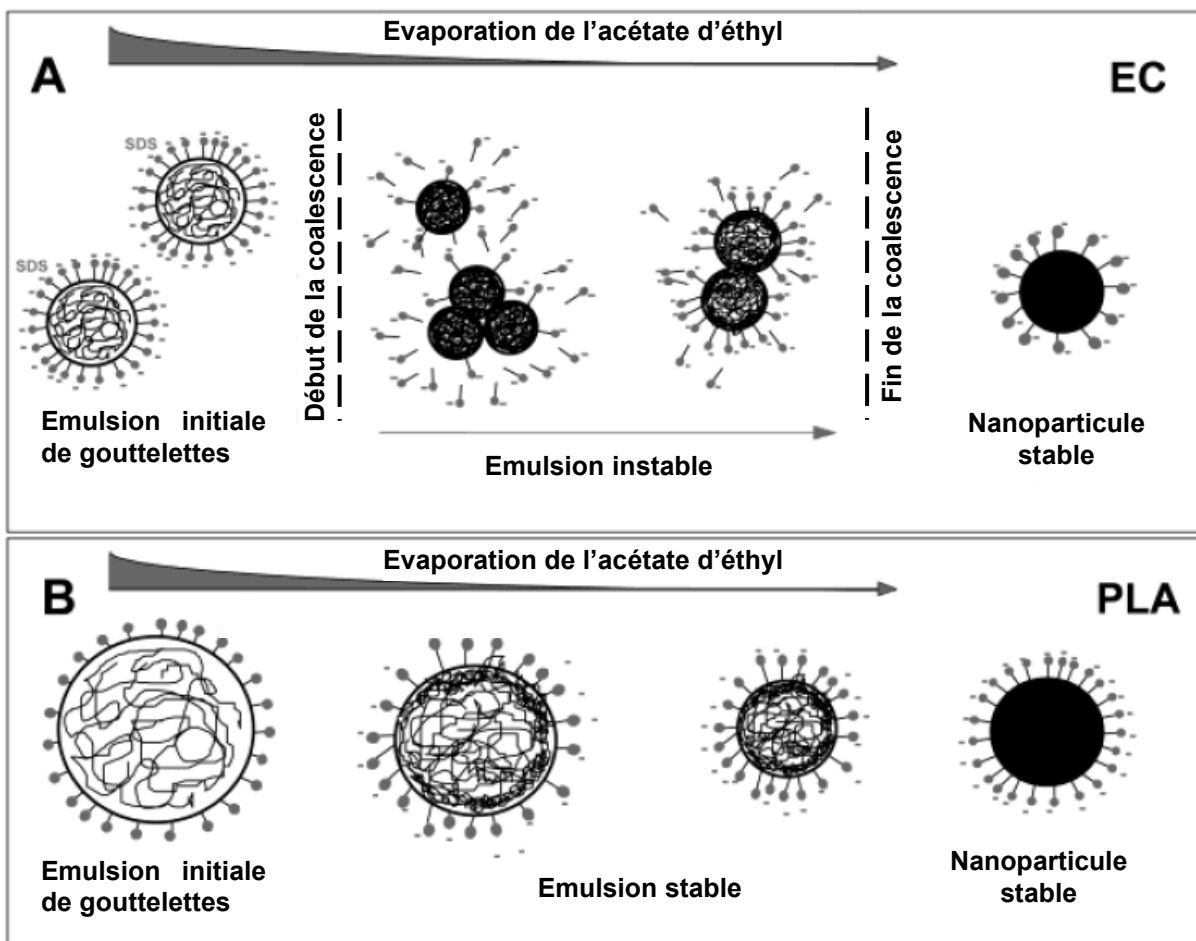


Figure 32 : Mécanismes de formation de nanoparticules d'éthylcellulose (EC) et d'acide polylactique par évaporation d'acétate d'éthyl [98].

Un autre paramètre influant sur la stabilité (ou non) des gouttes au cours de l'évaporation du solvant est l'hydrophobicité du polymère utilisé. En effet, le phénomène de mûrissement d'Ostwald peut se produire au cours de l'évaporation. Plus la taille des

gouttelettes diminue, plus la pression de Laplace  $\left(\Delta P = \frac{2\gamma}{R}\right)$  qui s'applique entre les deux phases augmente. Un transfert de masse risque donc de se produire entre les gouttes à travers la phase continue. Cependant, plus le polymère est hydrophobe, plus ce phénomène est limité, voire inexistant. De plus, une bonne stabilisation à l'aide de tensioactifs peut permettre de ne pas faire disparaître les petites gouttes et de maintenir une taille moyenne de goutte faible.

### *b) La polymérisation en émulsion*

L'autre possibilité pour obtenir une dispersion de particules de polymère consiste à émulsionner une phase aqueuse (toujours avec des tensioactifs) et une phase constituée du monomère que l'on polymérisera par la suite.

Le monomère doit être pratiquement insoluble dans le milieu de la réaction (généralement l'eau). Il est ajouté à la phase aqueuse (avec tensioactif) avec un amorceur soluble. L'émulsification entraîne alors la formation de gouttes de monomères. Lorsque l'amorceur est décomposé (thermiquement par exemple), des radicaux libres se forment dans l'eau et leur rencontre avec le monomère dissous (présent en faible fraction) entraîne la polymérisation de quelques motifs [95]. Trois types de mécanismes sont alors possibles.

#### *- Au dessus de la concentration micellaire critique : Nucléation micellaire : Mécanisme 1*

Le tensioactif forme des micelles dans l'eau. Elles sont de petite taille devant les gouttelettes de monomère mais leur surface spécifique est très supérieure. Dans ce cas les radicaux ou les oligoradicaux formés ont statistiquement plus de chance d'entrer dans les micelles que dans les gouttelettes de monomère et ne restent pas en solution. Leur affinité avec l'eau est en effet de moins en moins grande au fur et à mesure que leur taille augmente.

#### *- Au dessous de la CMC : Nucléation homogène : Mécanisme 2*

Dans ce cas, il n'y a pas de micelles et les oligoradicaux finissent par précipiter en solution.

#### *- Miniémulsion ou microémulsion : Nucléation en gouttes : Mécanisme 3*

Ce troisième mécanisme n'est prédominant que dans les cas de polymérisation en miniémulsion ou microémulsion. Les oligoradicaux rentrent alors directement dans les

gouttes de monomère, plus petites et bien plus nombreuses, rendant plus probable ce mécanisme que les deux précédents.

La croissance des particules se fait alors par transfert de monomère à travers la phase aqueuse depuis les gouttes. Peu à peu, les gouttelettes de monomère se dissolvent et sont progressivement consommées par déplacement d'équilibre.

La Figure 33 résume le principe général de la polymérisation en émulsion.

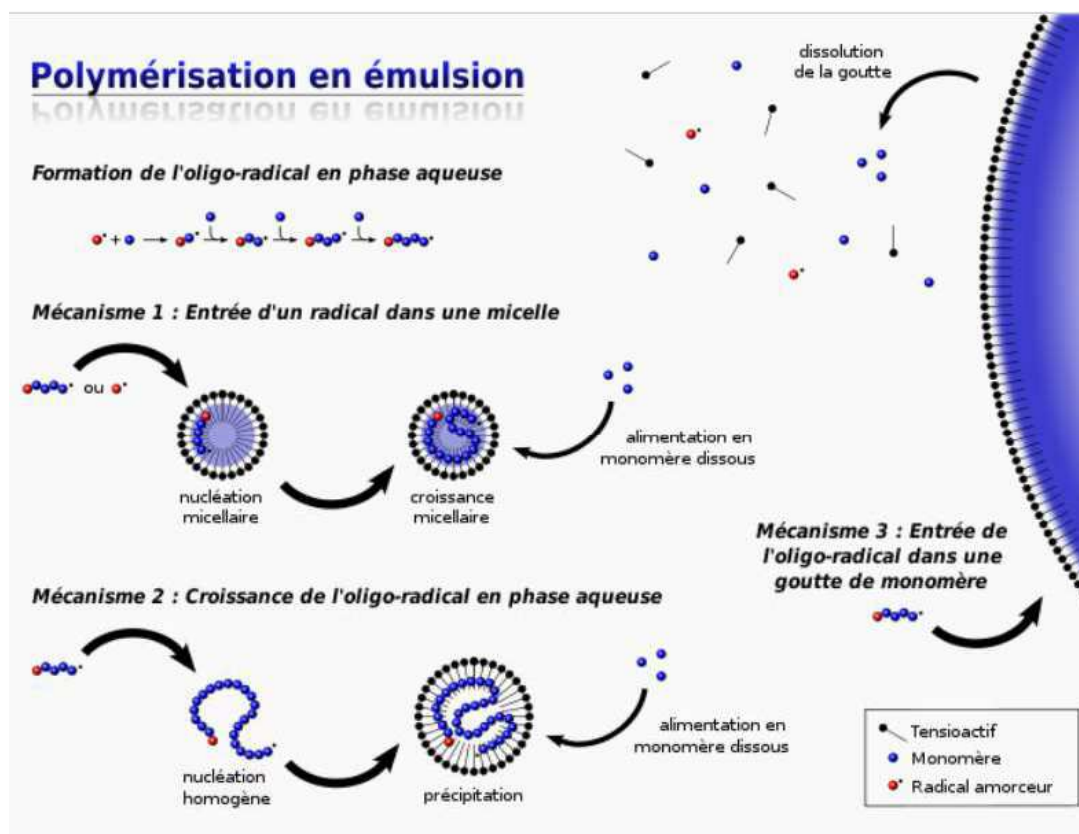


Figure 33 : Principe général de la polymérisation en émulsion [99]

Cette technique est souvent utilisée, car chaque goutte de la miniémulsion se comporte comme un nanoréacteur [100]. Cela permet un contrôle total des réactions menant à la formation des nanoparticules et les inconvénients tels que les inhomogénéités sont grandement diminués. La plupart des polymérisations effectuées avec cette méthode sont de type radicalaire avec la présence d'un amorceur [101]. Pourtant des polymérisations anioniques, cationiques, de polycondensations peuvent aussi être utilisées pour obtenir des particules stables [95] et [102]. On peut noter que le procédé fonctionne aussi pour des miniémulsions inverses [103]. Le reproche principal que l'on peut faire à la technique de polymérisation en émulsion est qu'il faut ensuite éliminer les produits non désirés de la réaction de polymérisation.

## B. Traitement en surface : Dépôt du principe actif

Plusieurs procédés pour déposer un principe actif sur un support sont possibles. Cependant, nous allons présenter un de ceux qui sont le plus couramment employés (avec le procédé d'enduction) dans le cas des supports ligno-cellulosiques : l'impression.

L'impression est un procédé de reproduction dans lequel de l'encre est appliqué sur un substrat dans le but de transmettre de l'information (textes ou motifs) de manière répétable [104]. Cette encre peut avoir une fonction « standard », qui consiste à colorer visuellement un substrat. Elle peut aussi exhiber des fonctions plus novatrices, telles que la luminescence, la conductivité électrique,...

Pour déposer ces encres, différents procédés sont disponibles, basés sur le contact ou non, entre le substrat et la forme d'impression. La demande actuelle de l'impression est de plus en plus orientée vers l'électronique imprimée.

Dans cette partie, nous allons donc présenter les procédés couramment utilisés pour l'impression classique et qui seront aussi employés pour l'électronique imprimée.

Quelques généralités sur les encres vont d'abord être rapidement exposées.

### 1. Généralités sur les encres

#### a) Constitution

Bien qu'elles semblent être un matériau homogène, les encres d'impression sont constituées d'un mélange de constituants de natures très différentes. Elles doivent respecter une liste de spécifications qui dépendent du procédé d'impression, du mode de séchage, de la nature du support d'impression (compatibilité, adhésion,...) et d'autres limitations spécifiques. En effet, il n'y a pas d'encres polyvalentes, même pour un procédé donné.

Quelle que soit la technique d'impression, les constituants peuvent être séparés en trois catégories [105] :

- Matière fonctionnelle

Il s'agit du constituant le plus important de l'encre car il lui donne ses propriétés fonctionnelles. Pendant longtemps, les propriétés recherchées ont été uniquement des propriétés optiques (couleur, brillant,...). La plupart du temps, ce sont des pigments très fins, en suspension colloïdale dans la phase liquide de l'encre. Un pigment est, par définition, une substance colorée, non soluble dans le véhicule de l'encre et dispersée à un très haut niveau de subdivision [106]. La dispersion colloïdale des pigments doit être stable. Idéalement,

aucune coagulation ou décantation ne doit se produire au sein de l'encre. Dans les autres cas, des colorants solubles peuvent être utilisés. Ils se dissolvent simplement par agitation dans l'encre.

- Véhicule

La phase liquide de l'encre est aussi appelée vernis. Elle peut être composée de mélanges de polymères (résines). Dans certains cas, il s'agit tout simplement d'eau. En effet, les normes environnementales favorisent de plus en plus ce type de liquides. Les fonctions du véhicule sont multiples : transporter les pigments, les lier au support d'impression et les protéger en formant un film continu protecteur. Le choix du véhicule détermine en partie le mode de séchage.

- Additifs

Ces produits sont de différentes natures. Ils sont ajoutés à l'encre dans le but d'optimiser certaines de leurs propriétés (en phase liquide ou solide) [107]. Ils dépendent du procédé d'impression, du support d'impression ou encore de la finalité du produit imprimé.

Parmi les additifs typiques présents dans les encres, on peut noter :

- les humidifiants (empêchent l'évaporation),
- les surfactants (diminuent la tension superficielle),
- les modificateurs de viscosité,
- les dispersants (permettent la formation de la suspension colloïdale),

Les pigments peuvent représenter jusqu'à 20% du poids de l'encre, le véhicule 70% et les additifs 10%.

### *b) Séchage*

La composition des encres dépend du procédé d'impression utilisé et éventuellement du mode de séchage (les matériaux restent généralement les mêmes mais les proportions peuvent varier). Différents procédés de séchage existent, certains étant spécifiques à un procédé d'impression donné. Les principaux modes sont les suivants :

- Séchage physique par évaporation et infiltration dans le support

C'est l'infiltration de l'encre (particulièrement le véhicule) dans le support (si la porosité de ce dernier le permet) qui est responsable du phénomène d'infiltration. Le reste du séchage se fait par évaporation. Cette dernière est bien plus importante pour les encres à base de solvants que pour les encres à l'eau (cela a d'ailleurs longtemps été un des freins au développement de ces dernières). L'évaporation peut être accélérée en passant le support d'impression dans un four d'air chaud. Cette technique reste le séchage de base valable pour tous les procédés d'impression.

- Séchage par changement d'état

Ce procédé fonctionne pour les encres dites hot-melt, uniquement pour le jet d'encre. Cette encre est solide à température ambiante. Dans le réservoir, l'encre est maintenue liquide par un élément chauffant. Elle est éjectée liquide et se solidifie sur le support en raison de la baisse de température.

- Séchage par réticulation

Ce procédé fonctionne pour les encres photo-polymérisables. Dans ce cas, la photopolymérisation est déclenchée par un rayonnement UV correctement choisi.

Une caractéristique importante des encres d'impression est leur capacité à rester liquide et stable pendant l'impression (ainsi que pendant les étapes précédentes), puis ensuite à sécher le plus rapidement possible une fois qu'elles sont déposées en fine couche sur le support d'impression.

## 2. Flexographie

### a) Principe

La flexographie est un procédé d'impression par contact, réalisé à l'aide d'éléments d'impression en relief. Le terme flexographie a été introduit au début des années 50 et s'appelait auparavant « procédé à l'aniline ». Il s'agit d'une technologie de transfert mécanique d'une encre de faible viscosité sur un papier par l'intermédiaire d'une forme d'impression. Le principe général est représenté sur la Figure 34.



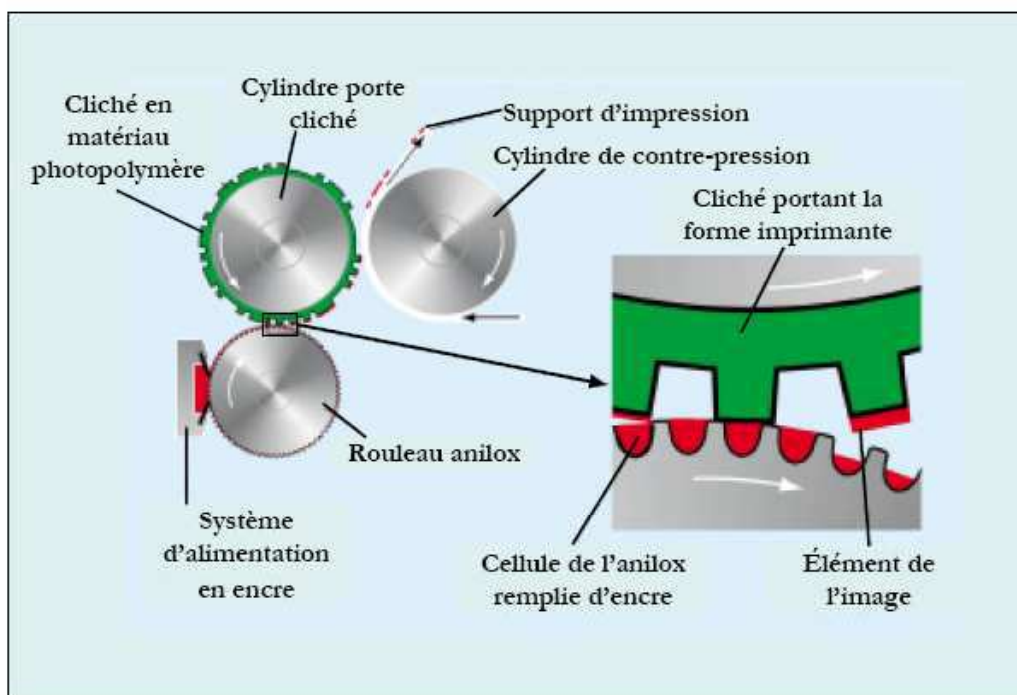


Figure 34 : Principe général du procédé flexographie [104]

Ce procédé utilise une forme imprimante souple en relief : le cliché. Très présente dans le domaine de l'emballage, la flexographie est utilisée pour l'impression de supports aussi variés que le film polyéthylène, le papier, le carton ondulé et le carton plat.

Ce principe d'impression est relativement comparable au principe du tampon encreur. L'impression se fait en plusieurs étapes.

- Alimentation en encre
  - *La chambre à racle*

Au départ, l'anilox s'imprègne dans l'encrier et se remplit d'encre. La chambre à racle (avec une racle positive, et une négative) permet de garantir le transfert d'un volume d'encre constant quelle que soit la vitesse de rotation de l'anilox.

- *L'anilox*

Il s'agit d'un cylindre métallique ou en céramique composé de multiples alvéoles. En effet, l'encre remplit ces cavités et est ainsi transférée. Les alvéoles peuvent être de formes et de tailles différentes et déterminent la quantité d'encre ( $\text{cm}^3/\text{m}^2$ ) transférée sur le cliché. La Figure 35 présente un exemple des alvéoles présentes sur un anilox.

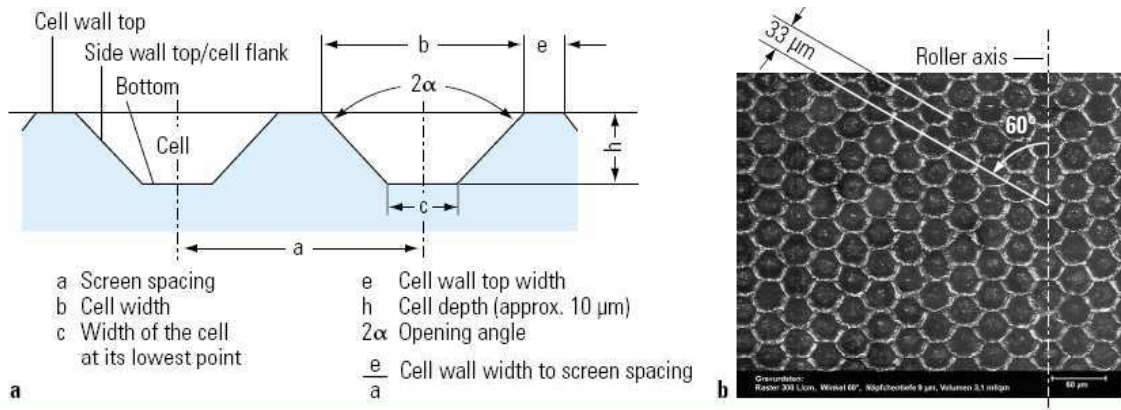


Figure 35 : Rouleau anilox : a) Géométrie des alvéoles ; b) Microphoto de la surface d'un anilox [104]

Des propriétés de résistance, que ce soit aux attaques chimiques ou mécaniques, sont essentielles à l'anilox. De plus, l'état de surface des alvéoles doit être irréprochable (parois lisses et anti-adhésives) pour garantir un parfait remplissage des alvéoles, ainsi qu'une évacuation facile de l'encre, quelle que soit sa viscosité. Le nettoyage des anilox est un paramètre essentiel pour pouvoir obtenir une bonne impression. S'il est mal effectué, le volume disponible pour l'encre n'est plus celui prévu et une mauvaise impression est donc à craindre. Parmi les techniques efficaces de nettoyage, on peut citer l'utilisation des ultrasons [108].

- Encrage

- *Le cliché*

Il s'agit de la forme imprimante sur laquelle va être réalisée le motif d'impression. Le cliché va être enduit d'encre par contact avec l'anilox.

Pendant longtemps, les clichés étaient composés de caoutchouc, avant l'apparition des plaques photopolymères dans les années 70. Dans la pratique, un cliché flexographique se présente sous la forme d'une plaque souple en relief, dont l'épaisseur varie selon le support imprimé (de 0,76 mm à plus de 6 mm).

- Impression

- *Le cylindre de contre-pression*

Ce cylindre a pour unique objectif d'appliquer le substrat contre le cliché. La pression doit être bien adaptée. En effet, une pression trop faible entraînerait un contact partiel entre le cliché et le support d'impression, d'où un mauvais transfert de l'encre. Dans le cas contraire, une pression trop forte causerait une déformation du cliché compressible, ce qui entraînerait une modification de l'impression finale.

Le transfert de l'encre sur le support est l'un des principaux facteurs influençant la qualité du motif final. Pour cela, il est entre autre nécessaire que tous les cylindres en contact aient une vitesse tangentielle identique.

### *b) Encres associées au procédé flexographie*

Pour ce procédé, une encre avec une faible viscosité (variant de 10 à 100 mPa.s) et une vitesse de séchage très rapide est nécessaire [109].

Bien que très efficace, l'utilisation de solvants est de plus en plus controversée. Ils sont généralement très inflammables, souvent toxiques et sont soumis à une législation rigoureuse, que ce soit au cours de la fabrication des encres ou pendant leur évaporation (pendant le procédé d'impression). C'est la raison pour laquelle les incitations pour l'utilisation d'encres à base d'eau sont de plus en plus fortes.

Les encres à bases d'eau offrent un moyen attractif pour améliorer les conditions de travail et diminuent les coûts de retraitement des solvants (extraction, recyclage,...). Parmi les points négatifs de telles encres, on peut noter un temps de séchage plus important que pour les encres à base de solvants, ainsi qu'une plus grande difficulté lors du procédé de désencrage [110]. Ces encres flexographiques forment en général un dépôt solide variant de 6 à 8  $\mu\text{m}$  [111].

Le procédé flexographie est aussi utilisé pour des encres conductrices. A l'heure actuelle, il y a une grande différence entre le monde de la recherche et le monde industriel.

Les universitaires ont tendance à préférer le procédé jet d'encre en raison de sa simplicité et de son appareillage peu contraignant. Par contre, les industriels, eux, privilégient grandement le procédé flexographique. En effet, les cadences de production, les quantités d'encre déposée et la résolution des machines en font un moyen d'impression totalement adapté à la grande production. Même si peu de résultats sont disponibles, on peut ainsi citer certains travaux présentant la réalisation de tag RFID par ce procédé d'impression [112]. On peut aussi constater que de nombreuses sociétés (Cabot, Sun, Novacentrix, VorbeckMaterials, PChem,...) proposent de telles encres.

## **3. Sérigraphie**

Ce procédé est une technique d'imprimerie qui utilise des écrans interposés entre l'encre et le support. Les supports utilisés peuvent être variés et pas nécessairement plans

(papier, carton, textile, métal, verre, bois, ...) Historiquement elle a été utilisée par les Japonais qui, lors de la forte immigration aux Etats-Unis au début du 19<sup>ème</sup> siècle, ont fait connaître cette technologie à l'Occident.

### a) Principe

Il s'agit donc de reporter, sur un support, un motif dont le négatif est fixé sur un écran constitué de mailles. Le principe de fonctionnement est présenté sur la Figure 36.

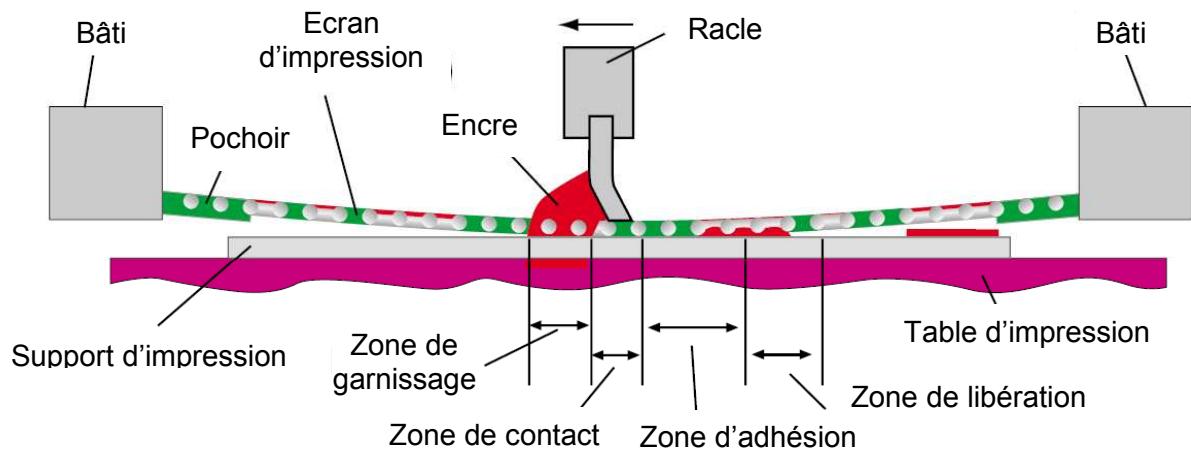


Figure 36 : Procédé d'impression en sérigraphie à plat [104]

#### (1) Conception de l'écran d'impression

L'écran maillé est dans un premier temps enduit avec une émulsion photosensible. Cette dernière durcit lorsqu'elle est exposée à un rayonnement ultraviolet. Un film (appelé typon) correspondant au motif d'impression est positionné sur l'écran enduit et va permettre de bloquer les rayons ultraviolets au niveau des zones d'impression. L'émulsion ainsi exposée durcit et bouche le tissu afin de ne pas permettre le transfert d'encre. Par contre, l'émulsion protégée des ultraviolets ne durcit pas et peut être éliminée lors de l'opération de lavage de l'écran.

#### (2) Impression

L'encre est placée sur l'écran et une racle va permettre de faire pénétrer l'encre à travers les mailles pour former l'image sur le support. De nombreux paramètres entrent en compte pour une impression optimale. Une taille de maille importante permettra d'obtenir des dépôts importants tandis qu'une maille petite permettra d'augmenter la finesse d'impression.

Des paramètres d'impression tels que la hauteur entre la toile et le support ou la pression appliquée par la racle seront autant de variables à régler afin d'obtenir une impression optimale.

Cette technique d'impression possède de nombreux avantages :

- Possibilité d'application sur tous supports de toutes tailles
- Possibilité d'imprimer une grande quantité d'encre

Cependant, cette technologie présente aussi de nombreux inconvénients :

- Sa vitesse d'impression limitée, que ce soit à plat (<800 feuilles/h) ou avec des machines rotatives
- Son impossibilité à imprimer des détails trop fins (limité à 100µm environ)
- Son manque de précision dans le repérage de l'impression

### *b) Encres associées au procédé sérigraphie*

En comparaison avec les autres techniques d'impression, la sérigraphie possède une très large gamme d'applications en raison des nombreux supports pouvant être utilisés. Avec le papier et le carton, des substrats tels que le plastique, le verre, le métal, le textile sont couramment employés. Une couche d'encre de 12 µm et plus est une épaisseur qui peut être couramment imprimée en sérigraphie [104].

Compte tenu du procédé d'impression, les encres pour la sérigraphie ne doivent pas contenir de solvants très volatils. Par ailleurs, pour que le transfert d'encre soit bien contrôlé, l'encre doit avoir une contrainte de seuil d'écoulement non négligeable. L'épaisseur d'encre déposée est généralement plus élevée qu'avec les autres procédés d'impression, le séchage peut donc être critique. Les modes de séchage utilisés sont l'évaporation de solvant ou, de plus en plus fréquemment, la photopolymérisation [111].

Dans le cas de l'électronique imprimée, sa capacité à imprimer une grande quantité d'encre et ce avec un procédé facile à utiliser, font de la sérigraphie un candidat parfait pour le prototypage [113].

Cette technique est utilisée dans de nombreuses applications telles que la réalisation de transistors [114], de cellules solaires organiques [115] ou de micro-détecteurs de gaz [116].

## C. Traitement dans la masse – Matériau multi-composant

Les matériaux multicomposants sont des matériaux de plus en plus couramment employés.

Les plus connus sont les matériaux composites. Dans ce cas, deux composants, au moins, dont les qualités respectives se complètent ont été combinés afin d'obtenir un matériau aux performances globales améliorées [117]. Les phases peuvent avoir n'importe quelle classe matérielle, que ce soit un métal, un polymère, de la céramique,... Le matériau composite est défini généralement par une matrice à laquelle un renfort est ajouté. On peut citer par exemple le béton armé (matrice : ciment et renfort : armature métallique).

Par la suite, nous allons examiner rapidement les composites avec renforts lignocellulosiques, mais aussi des matériaux où la cellulose ne joue plus le rôle de renfort, mais plutôt de matrice.

### 1. Composite avec renfort lignocellulosique

Les biocomposites ont pour particularité d'avoir un de leur composant qui dérive d'un produit naturel. Généralement, ils sont composés d'une matrice en polymère et d'un renforcement de fibres naturelles.

L'utilisation de nanoparticules de cellulose (whiskers ou microfibrilles) en tant que renfort pour les composites est en plein développement. En plus de leur faible coût en matière première, elles ont de nombreux avantages tels qu'une faible densité, de bonnes propriétés de biodégradabilité et une surface relativement réactive qui peut être utilisée pour le greffage de groupes spécifiques [118][119].

De nombreux exemples d'applications existent. On peut citer les exemples de Dufresne qui a fabriqué des nanocomposites renforcés avec des nanocristaux de polysaccharide [120].

Siqueira *et al.*, de leur côté, ont examiné les différences de propriétés mécaniques entre les nanocomposites à base de whiskers et de microfibrilles de cellulose [121].

Dans des applications plus poussées telles que la réalisation d'électrolytes pour les batteries Li-ion, les travaux de Chiappone *et al.* peuvent être notés [122].

Cependant des matériaux multicomposants où les matériaux lignocellulosiques ne servent pas uniquement de renfort dans les composites apparaissent de plus en plus. Dans ces cas, le matériau apparaît en tant que matrice fibreuse.

## 2. Le matériau ligno-cellulosique en tant que matrice

Dans ce cas, l'objectif est d'obtenir un papier fonctionnalisé. Les renforts, quels qu'ils soient sont là pour donner ou améliorer la propriété recherchée.

Deux possibilités existent. La première consiste à fonctionnaliser les fibres cellulosiques puis à créer ensuite une feuille consolidée. Pour la seconde possibilité, les composants fonctionnels sont ajoutés à la formulation et sont retenus dans le matelas fibreux lors de l'extraction de la phase aqueuse.

### a) Fonctionnalisation des fibres

#### (1) Liaison physico-chimique entre les composants ajoutés et les fibres

Dans ce cas, l'objectif est d'utiliser le caractère anionique de la cellulose. Ainsi, des composés cationiques pourront se fixer sur les fibres et ainsi rester « accrochées ». Basées sur l'adsorption de surfactant à l'interface solide/liquide, des zones agrégées (admicelles) ont été obtenues sur la surface de fibres de cellulose. Récemment, des polymères organiques semi-conducteurs ont ainsi été étudiés pour modifier la surface des fibres. On peut citer, par exemple, Sarrazin et al. [123][124] qui ont ainsi adsorbé des nanoparticules photoluminescentes sur des fibres à l'aide d'un tensioactif cationique. De même, des fibres ont été enrobées avec du polypyrrole par polymérisation in-situ du monomère correspondant [125], [126], [127].

Sans utiliser de tensioactifs, Jabbour *et al.* ont réalisés des films conducteurs à base de microfibrilles de cellulose et de particules de graphites pour des électrodes flexibles de batteries Li-ion [128].

#### (2) Liaison chimique

Dans ce cas, on a une modification chimique de la fibre au niveau de sa surface. Les possibilités sont extrêmement nombreuses. En effet, de nombreuses réactions sont possibles avec les groupements OH de la cellulose.

Par exemple, tout composé pouvant réagir dans une réaction de condensation sur les groupements OH de la cellulose peut venir se greffer sur la fibre selon la réaction suivante.



Parmi les produits les plus greffés sur des fibres cellulosiques, on peut citer les silanes [129], [130] et les isocyanates [131].

### 3. Ajout simple de renforts...

Dans ce dernier cas, les composants supplémentaires sont ajoutés avec les fibres en phase aqueuse. Dans ce cas, les fibres agissent comme une « toile d'araignée » avec les composants additionnés lors du procédé de filtration. Cette technique est la plus simple, mais c'est également la moins efficace. En effet, lors de l'extraction de l'eau pour la formation de la feuille, le risque que des particules partent avec l'eau (lors de la phase d'égouttage) est relativement important.

Un des exemples les plus courants est le papier lui-même. En effet, ce dernier est constitué non seulement de fibres cellulosiques, mais également de charges. Ces charges sont principalement ajoutées pour conférer des propriétés optiques à la feuille (blancheur et opacité). Les papiers bureaux ou le papier journal en contiennent jusqu'à 15% en masse et cette part peut monter jusqu'à 40% pour certains papiers spéciaux. Ces charges ajoutées peuvent être minérales ou organiques

#### a) Les charges minérales

Les charges les plus couramment utilisées en papeterie sont indiquées dans le tableau suivant.

Charges	Formule	Densité	Granulométrie
Kaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2$	2.5 à 2.7	< 15 $\mu\text{m}$
Talc	$3 \text{MgO}, 4 \text{SiO}_2$	2.6 à 2.9	< 30 $\mu\text{m}$
Carbonate de calcium	$\text{CaCO}_3$	2.7 à 2.9	< 10 $\mu\text{m}$
Sulfate de calcium	$\text{CaSO}_4$	2.5	< 10 $\mu\text{m}$
Dioxyde de titane	$\text{TiO}_2$	3.9 (Anatase) 4.4 (Rutile)	< 5 $\mu\text{m}$

Tableau 4 : Caractéristiques de charges minérales couramment utilisées

Le carbonate de calcium et le kaolin sont les charges les plus utilisées dans la fabrication du papier. Le dioxyde de titane, quant à lui, est la charge qui présente les meilleures propriétés optiques.



- Les agents de rétention

De par leur taille, les charges sont généralement d'une granulométrie trop fine pour être correctement retenues par filtration dans le matelas fibreux. L'ajout d'un agent de rétention s'avère souvent nécessaire pour les retenir, par un mécanisme de floculation/attraction électrostatique.

Les agents de rétention peuvent se classer en 2 catégories (suivant leur mécanisme d'action):

- Les coagulants : Les produits minéraux tels que le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium.

- Les flocculants :

- Les polymères d'origine naturelle (dérivés d'amidon cationisés)
- Les produits organiques synthétiques tels que la polyamine, le polyamide amine, le polyacrylamide cationique.

Les avantages de l'utilisation des agents de rétention sont essentiellement une diminution des pertes de matières et une amélioration des propriétés physico-chimiques de la feuille de papier.

Les agents de rétention sont performants mais non sélectifs : en plus de la fixation souhaitée des éléments fins (charges) sur les fibres, ils provoquent la floculation non désirée des éléments fins entre eux, et des fibres [132].

### *b) Les charges organiques*

Les charges organiques sont obtenues par synthèse (polymères et copolymères) elles se présentent sous forme de particules solides. Dans le but de valoriser les ressources naturelles, il est possible de réaliser des charges à base végétale (amidon, etc.). Ces procédés de fabrication de charges organiques végétales sont en cours de développement, et n'ont pas encore été industrialisés.

L'utilisation des charges organiques d'origine naturelle permet d'avoir une affinité naturelle avec la cellulose. Autrement dit, les liaisons inter-fibres au sein de la feuille sont moins perturbées par la présence de ces charges organiques naturelles. Ainsi, elles peuvent se fixer sur les fibres sans agent de rétention.

## Bibliographie

- [1] « Konarka Power Plastic – solar windows and more... ». [Online]. Available: <http://www.alternativeconsumer.com/2010/06/21/konarka-power-plastic-solar-windows-and-more/>.
- [2] « New Sony Flexible OLED Display (rollable around a pencil) ».
- [3] « AVAANA - RFID Products, Solutions & Services ». [Online]. Available: <http://www.avaana.com/technologies.html>.
- [4] « Power Paper's new business model ». [Online]. Available: <http://www.printedelectronicworld.com/articles/power-papers-new-business-model-00001604.asp>.
- [5] « Rechargez votre iPod avec votre bikini ». [Online]. Available: <http://www.maurinews.info/2011/06/rechargez-votre-ipod-avec-votre-bikini/>.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8<sup>e</sup> éd. Wiley, 2004.
- [7] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*, 84<sup>e</sup> éd. CRC, 2003.
- [8] P. Buffat et J.-P. Borel, « Size effect on the melting temperature of gold particles », *Physical Review A*, vol. 13, n<sup>o</sup>. 6, p. 2287, juin 1976.
- [9] J. Covino et B. S., *ASM Handbook: Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection*, 10<sup>e</sup> éd. ASM International, 2003.
- [10] Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 1<sup>er</sup> éd. Butterworth-Heinemann, 2006.
- [11] G. Milazzo et S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*. John Wiley & Sons Ltd, 1978.
- [12] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*, 88<sup>e</sup> éd. CRC Press, 2007.
- [13] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8<sup>e</sup> éd. Oxford University Press, 2006.
- [14] « Copper.org: Copper Development Association - Information on copper and its alloys. » [Online]. Available: <http://www.copper.org/>.
- [15] « La production d'argent dans le monde. » [Online]. Available: <http://www.dani2989.com/gold/worldagprod208fr.htm>.
- [16] « Matières premières - Cours Cotation bourse - Les Echos.fr ». [Online]. Available: [http://bourse.lesechos.fr/bourse/matieres/matieres\\_premieres.jsp?Secteur=METAL](http://bourse.lesechos.fr/bourse/matieres/matieres_premieres.jsp?Secteur=METAL).
- [17] M. Pourbaix, J. V. Muylder, et N. de Zoubov, *Atlas d'équilibres électrochimiques : à 25 C*. Gauthier-Villars et Cie, 1963.
- [18] H.-H. Strehblow et B. Titze, « The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS », *Electrochimica Acta*, vol. 25, n<sup>o</sup>. 6, p. 839-850, juin 1980.
- [19] J. C. Hamilton, J. C. Farmer, et R. J. Anderson, « In Situ Raman Spectroscopy of Anodic Films Formed on Copper and Silver in Sodium Hydroxide Solution », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 133, n<sup>o</sup>. 4, p. 739-745, avr. 1986.
- [20] Y. Van Ingelgem, E. Tourwé, J. Vereecken, et A. Hubin, « Application of multisine impedance spectroscopy, FE-AES and FE-SEM to study the early stages of copper corrosion », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n<sup>o</sup>. 25, p. 7523-7530, oct. 2008.

- [21] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, et A. Atrens, « Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper », *Corrosion Science*, vol. 48, n° 9, p. 2480-2509, sept. 2006.
- [22] X. Xia, C. Xie, S. Cai, Z. Yang, et X. Yang, « Corrosion characteristics of copper microparticles and copper nanoparticles in distilled water », *Corrosion Science*, vol. 48, n° 12, p. 3924-3932, déc. 2006.
- [23] C. K. Chiang et al., « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene », *Physical Review Letters*, vol. 39, n° 17, p. 1098, oct. 1977.
- [24] A.-J. Attias, « Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques », *Techniques de l'ingénieur*, 2002.
- [25] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 16, p. 578-580, 1977.
- [26] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>e</sup> éd. CRC Press, 1997.
- [27] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, et G. P. Gardini, « Electrochemical polymerization of pyrrole », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 14, p. 635-636, 1979.
- [28] J. H. Burroughes et al., « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, vol. 347, n° 6293, p. 539-541, oct. 1990.
- [29] M. Pope, H. P. Kallmann, et P. Magnante, « Electroluminescence in Organic Crystals », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, n° 8, p. 2042, 1963.
- [30] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 51, n° 12, p. 913, 1987.
- [31] « Olympus Microscopy Resource Center | Jablonski Energy Diagram - Java Tutorial ». [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/index.html>.
- [32] T. Förster et O. Sinanoglu, « Action of Light and Organic Crystals », *Academic Press, New York*, p. 93-137, 1965.
- [33] T.-Q. Nguyen, V. Doan, et B. J. Schwartz, « Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, n° 8, p. 4068, 1999.
- [34] R. Traiphol, N. Charoenthai, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, et T. Maturos, « Chain organization and photophysics of conjugated polymer in poor solvents: Aggregates, agglomerates and collapsed coils », *Polymer*, vol. 48, n° 3, p. 813-826, janv. 2007.
- [35] M. Svensson et al., « High-Performance Polymer Solar Cells of an Alternating Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative », *Advanced Materials*, vol. 15, n° 12, p. 988-991, 2003.
- [36] G. Horowitz, « Organic Field-Effect Transistors », *Advanced Materials*, vol. 10, n° 5, p. 365-377, 1998.
- [37] S.-A. Chen, H.-H. Lu, et C.-W. Huang, « Polyfluorenes for Device Applications », in *Polyfluorenes*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 49-84.
- [38] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, et K. Yoshino, « Blue Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(alkylfluorene) », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, n° Part 2, No. 11B, p. L1941-L1943, nov. 1991.

- [39] D. Y. Kim, H. N. Cho, et C. Y. Kim, « Blue light emitting polymers », *Progress in Polymer Science*, vol. 25, n° 8, p. 1089-1139, oct. 2000.
- [40] M. Fukuda, K. Sawada, et K. Yoshino, « Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, n° 10, p. 2465-2471, 1993.
- [41] D. D. C. Bradley, M. Grell, A. Grice, A. R. Tajbakhsh, D. F. O'Brien, et A. Bleyer, « Polymer light emission: control of properties through chemical structure and morphology », *Optical Materials*, vol. 9, n° 1-4, p. 1-11, janv. 1998.
- [42] L. C. Palilis et al., « Bright and efficient blue and green light-emitting diodes based on conjugated polymer blends », *Synthetic Metals*, vol. 111-112, p. 159-163, juin 2000.
- [43] D. Neher, « Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 22, n° 17, p. 1365-1385, 2001.
- [44] A. Monkman, C. Rothe, S. King, et F. Dias, « Polyfluorene Photophysics », in *Polyfluorenes*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 187-225.
- [45] L. Romaner et al., « The Origin of Green Emission in Polyfluorene-Based Conjugated Polymers: On-Chain Defect Fluorescence », *Advanced Functional Materials*, vol. 13, n° 8, p. 597-601, 2003.
- [46] M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, et K. S. Whitehead, « Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene », *Macromolecules*, vol. 32, n° 18, p. 5810-5817, 1999.
- [47] E. J. W. List, R. Guentner, P. S. de Freitas, et U. Scherf, « The Effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials », *Advanced Materials*, vol. 14, n° 5, p. 374-378, 2002.
- [48] M. Sims et al., « Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized Poly(9,9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain/Inter-Segment Interactions », *Advanced Functional Materials*, vol. 14, n° 8, p. 765-781, 2004.
- [49] M. Kreyenschmidt et al., « Thermally Stable Blue-Light-Emitting Copolymers of Poly(alkylfluorene) », *Macromolecules*, vol. 31, n° 4, p. 1099-1103, févr. 1998.
- [50] G. Klarner et al., « Cross-linkable Polymers Based on Dialkylfluorenes », *Chemistry of Materials*, vol. 11, n° 7, p. 1800-1805, juill. 1999.
- [51] S. Panozzo, J.-C. Vial, Y. Kervella, et O. Stephan, « Fluorene-fluorenone copolymer: Stable and efficient yellow-emitting material for electroluminescent devices », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 7, p. 3495-3502, oct. 2002.
- [52] E. Zojer et al., « Green emission from poly(fluorene)s: The role of oxidation », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, n° 14, p. 6794-6802, oct. 2002.
- [53] P. S. de Freitas, U. Scherf, M. Collon, et E. J. W. List, « (9,9-Dialkylfluorene-co-fluorenone) copolymers containing low fluorenone fractions as model systems for degradation-induced changes in polyfluorene-type semiconducting materials », *e-Polymers*, n° 9, 2002.
- [54] K. Becker et al., « On-Chain Fluorenone Defect Emission from Single Polyfluorene Molecules in the Absence of Intermolecular Interactions », *Advanced Functional Materials*, vol. 16, n° 3, p. 364-370, 2006.
- [55] A. Dufresne, « Cellulose-Based Composites and Nanocomposites », in *Monomers, Polymers And Composites From Renewable Resources*, Elsevier Science Ltd, 2008.

- [56] E. Brännvall, « Aspects on strength delivery and higher utilisation of the strength potential of softwood kraft pulp fibres », KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2007.
- [57] G. A. De Freitas Siqueira, « Processing and Thermo-Mechanical Characterization of Polymer Bionanocomposites Reinforced with Microfibrillated Cellulose and Cellulose Whiskers. », Institut Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [58] M. J. John et S. Thomas, « Biofibres and biocomposites », *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, n° 3, p. 343-364, févr. 2008.
- [59] M. Andresen, L.-S. Johansson, B. S. Tanem, et P. Stenius, « Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose », *Cellulose*, vol. 13, n° 6, p. 665-677, août 2006.
- [60] A. Dufresne, J.-Y. Cavallé, et M. R. Vignon, « Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, n° 6, p. 1185-1194, mai 1997.
- [61] P. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, et P. Stenius, « Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose », *Cellulose*, vol. 15, n° 1, p. 35-45, juill. 2007.
- [62] « Genome Programs of the U.S. Department of Energy Office of Science ». [Online]. Available: <http://genomics.energy.gov>.
- [63] K. G. Satyanarayana, K. Sukumaran, P. S. Mukherjee, C. Pavithran, et S. G. K. Pillai, « Natural fibre-polymer composites », *Cement and Concrete Composites*, vol. 12, n° 2, p. 117-136, 1990.
- [64] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, et H. M. Zeng, « The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites », *Composites Science and Technology*, vol. 61, n° 10, p. 1437-1447, août 2001.
- [65] J. Lu, P. Askeland, et L. T. Drzal, « Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications », *Polymer*, vol. 49, n° 5, p. 1285-1296, mars 2008.
- [66] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, et A. Dufresne, « Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field », *Biomacromolecules*, vol. 6, n° 2, p. 612-626, mars 2005.
- [67] S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, et M. R. Vignon, « Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation », *Macromolecules*, vol. 38, n° 5, p. 1665-1671, mars 2005.
- [68] A. Junior de Menezes, G. Siqueira, A. A. S. Curvelo, et A. Dufresne, « Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites », *Polymer*, vol. 50, n° 19, p. 4552-4563, sept. 2009.
- [69] G. Siqueira, J. Bras, et A. Dufresne, « Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites », *Biomacromolecules*, vol. 10, n° 2, p. 425-432, févr. 2009.
- [70] V. Favier, H. Chanzy, et J. Y. Cavaille, « Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers », *Macromolecules*, vol. 28, n° 18, p. 6365-6367, 1995.
- [71] F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton, et K. R. Sandberg, « Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility », *J. Appl. Polym. Sci.:Appl. Polym. Symp.*, vol. 37, p. 797-813, 1983.

- [72] A. F. Turbak, F. W. Snyder, et K. R. Sandberg, « Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential », *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp*, vol. 37, p. 815-827, 1983.
- [73] A. N. Nakagaito et H. Yano, « Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure », *Applied Physics A*, vol. 80, n° 1, p. 155-159, juill. 2003.
- [74] A. Boldizar, C. Klason, J. Kubát, P. Näslund, et P. Sáha, « Prehydrolyzed Cellulose as Reinforcing Filler for Thermoplastics », *International Journal of Polymeric Materials*, vol. 11, n° 4, p. 229, 1987.
- [75] A. N. Nakagaito et H. Yano, « Nanocomposites based on cellulose microfibril », *Cellulose Nanocomposites*, 2006, p. 151-168.
- [76] S. Janardhnan et M. Sain, « Isolation of cellulose microfibrils - An enzymatic approach », *BioResources*, vol. 1, n° 2, p. 176-188, 2006.
- [77] M. Sain et K. Oksman, « Introduction to Cellulose Nanocomposites », *Cellulose Nanocomposites*, 2006, p. 2-8.
- [78] M. J. Rosen, *Surfactants And Interfacial Phenomena*, 3<sup>e</sup> éd. John Wiley & Sons Inc, 2004.
- [79] D. L. Chapman, « A contribution to the theory of electrocapillarity », *Philosophical Magazine Series 6*, vol. 25, p. 475-481, avr. 1913.
- [80] O. Stern, *Z. Electrochem*, vol. 30, p. 508, 1924.
- [81] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2<sup>e</sup> éd. Academic Press Inc, 1991.
- [82] B. Derjaguin et L. Landau, « Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes », *Acta Phys. Chim. URSS*, vol. 14, p. 633-662, 1941.
- [83] E. J. W. Verwey et J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Pub. Co. Inc. 1948.
- [84] J. W. Goodwin, *Colloids and Interfaces With Surfactants and Polymers: An Introduction*. John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [85] D. Evans, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. John Wiley & Sons Inc, 1994.
- [86] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3<sup>e</sup> éd. Wiley-VCH, 2005.
- [87] B. Cabane et S. Hénon, *Liquides : Solutions, dispersions, émulsions, gels*, Édition revue et augmentée. Belin, 2007.
- [88] T. F. Tadros, *Emulsion Science and Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [89] « BCH 4053 Biochemistry I ». [Online]. Available: <http://www.mikeblaber.org/oldwine/BCH4053/Lecture14/Lecture14.htm>.
- [90] D. H. Everett, « Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, n° 4, p. 577-638, 1972.
- [91] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2005.

- [92] A. S. Kabalnov, A. V. Pertzov, et E. D. Shchukin, « Ostwald ripening in emulsions: I. Direct observations of Ostwald ripening in emulsions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 118, n° 2, p. 590-597, août 1987.
- [93] A. J. Webster et M. E. Cates, « Stabilization of Emulsions by Trapped Species », *Langmuir*, vol. 14, n° 8, p. 2068-2079, avr. 1998.
- [94] R. Anton, J. M. Aubry, et J.-L. Salager, « Formulation des émulsions par la méthode du HLD », *Techniques de l'ingénieur*, 2006.
- [95] P. A. Lovell et M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley, 1997.
- [96] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, et M. Antonietti, « Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions », *Macromolecules*, vol. 32, n° 16, p. 5222-5228, 1999.
- [97] K. Landfester, « Recent developments in miniemulsions - Formation and stability mechanisms », *Macromolecular Symposia*, vol. 150, n° 1, p. 171-178, 2000.
- [98] S. Desgouilles et al., « The Design of Nanoparticles Obtained by Solvent Evaporation: A Comprehensive Study », *Langmuir*, vol. 19, n° 22, p. 9504-9510, oct. 2003.
- [99] « Fichier:Emulsion polymerization mechanisms-fr.svg - Wikipédia ». [Online]. Available: [http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Emulsion\\_polymerization\\_mechanisms-fr.svg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Emulsion_polymerization_mechanisms-fr.svg). [Accessed: 18-sept-2011].
- [100] K. Landfester, « The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions », *Advanced Materials*, vol. 13, n° 10, p. 765-768, 2001.
- [101] K. Landfester, J. Eisenblätter, et R. Rothe, « Preparation of polymerizable miniemulsions by ultrasonication », *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 1, n° 1, p. 65-68, janv. 2004.
- [102] K. Landfester, « Synthesis of colloidal particles in miniemulsions », *Annual Review of Materials Research*, vol. 36, p. 231-279, juin 2006.
- [103] K. Landfester, « On the Stability of Liquid Nanodroplets in Polymerizable Miniemulsions - Journal of Dispersion Science and Technology », *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 23, n° 1-3, p. 167-173, 2002.
- [104] H. Kipphan, *Handbook of Print Media: Technologies and Manufacturing Processes*, Har/Cdr. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2001.
- [105] A. Blayo, « Formulation des encres pour l'impression », in *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 2, 2009, p. 290.
- [106] P. A. Lewis, *Pigment Handbook*, 2<sup>e</sup> éd. WileyBlackwell, 1988.
- [107] S. Magdassi, *The Chemistry of Inkjet Inks*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2008.
- [108] « 7 ways to clean anilox roll : an analysis of the options available. », *Flexo Magazine*, août-2001.
- [109] R. Leach et R. Pierce, *The Printing Ink Manual*, 5<sup>e</sup> éd. Springer, 1999.
- [110] P. J. Laden, *Chemistry and Technology of Water Based Inks*. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [111] A. Blayo, « Formulation des encres pour l'impression », *Techniques de l'ingénieur*, vol. JC1, n°J2290, 2007.

- [112] J. Siden et H.-E. Nilsson, « Line width limitations of flexographic-screen- and inkjet printed RFID antennas », *2007 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*, p. 1745-1748, juin 2007.
- [113] D. Béchevet, « Contribution au développement de tag RFID UHF et Microondes sur matériaux plastiques », Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [114] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, et A. J. Lovinger, « High-Performance Plastic Transistors Fabricated by Printing Techniques », *Chem. Mater.*, vol. 9, n° 6, p. 1299-1301, sept. 2011.
- [115] T. Aernouts et al., « Printable anodes for flexible organic solar cell modules », *Thin Solid Films*, vol. 451-452, n° 0, p. 22-25, mars 2004.
- [116] B. Riviere, J.-P. Viricelle, et C. Pijolat, « Development of tin oxide material by screen-printing technology for micro-machined gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, n° 1-3, p. 531-537, août 2003.
- [117] A. Mortensen, *Concise Encyclopedia of Composite Materials, Second Edition*, 2<sup>e</sup> éd. Elsevier Science, 2007.
- [118] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, et A. Dufresne, « Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field », *Biomacromolecules*, vol. 6, n° 2, p. 612-626, sept. 2011.
- [119] M. N. Belgacem et A. Gandini, « Chapter 20 - Chemical Modification of Wood », *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Amsterdam: Elsevier, 2008, p. 419-431.
- [120] A. Dufresne, « Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals », *Molecules*, vol. 15, p. 4111-4128, juin 2010.
- [121] G. Siqueira, J. Bras, et A. Dufresne, « Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites », *Biomacromolecules*, vol. 10, n° 2, p. 425-432, sept. 2011.
- [122] A. Chiappone et al., « Microfibrillated cellulose as reinforcement for Li-ion battery polymer electrolytes with excellent mechanical stability », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 23, p. 10280-10288, déc. 2011.
- [123] P. Sarrazin, L. Valecche, D. Beneventi, D. Chaussy, L. Vurth, et O. Stephan, « Photoluminescent Paper Based on Poly(fluorene-co-fluorenone) Particles Adsorption on Modified Cellulose Fibers », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 20, p. 3291-3294, 2007.
- [124] P. Sarrazin, D. Beneventi, D. Chaussy, L. Vurth, et O. Stephan, « Adsorption of cationic photoluminescent nanoparticles on softwood cellulose fibres: Effects of particles stabilization and fibres' beating », *Colloids and Surfaces A*, vol. 334, n° 1-3, p. 80-86, févr. 2009.
- [125] J. Huang, I. Ichinose, et T. Kunitake, « Nanocoating of natural cellulose fibers with conjugated polymer: hierarchical polypyrrole composite materials », *Chemical Communications*, n° 13, p. 1717-1719, 2005.
- [126] H. S. Hosseini et A. Peyrovi, « Preparation of Conducting Fibres from Cellulose and Silk by Polypyrrole Coating », *Iranian Polymer Journal*, vol. 14, n° 11, p. 934-940, 2005.
- [127] B. Huang, G. J. Kang, et Y. Ni, « Preparation of conductive paper by in-situ polymerization of pyrrole in a pulp fibre system », *Pulp & Paper Canada*, vol. 107, n° 2, p. 38-42, 2006.



- [128] L. Jabbour, C. Gerbaldi, D. Chaussy, E. Zeno, S. Bodoardo, et D. Beneventi, « Microfibrillated cellulose–graphite nanocomposites for highly flexible paper-like Li-ion battery electrodes », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, p. 7344-7347, 2010.
- [129] M.-C. Brochier Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, et A. Gandini, « Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 289, n<sup>o</sup>. 1, p. 249-261, sept. 2005.
- [130] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. P. Duarte, A. Ben Salah, et A. Gandini, « Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 24, n<sup>o</sup>. 1, p. 43-54, févr. 2004.
- [131] V. R. Botaro et A. Gandini, « Chemical modification of the surface of cellulosic fibres. 2. Introduction of alkenyl moieties via condensation reactions involving isocyanate functions », *Cellulose*, vol. 5, n<sup>o</sup>. 2, p. 65-78, 1998.
- [132] P. Vallette et C. de Choudens, *Le Bois, La Pâte, Le Papier*, 3<sup>e</sup> éd. 1992.

# **Matériels et Méthodes**



## Table des matières

Matériels et Méthodes.....	73
I. Matériels.....	73
A. Constituants de l'encre photoluminescente .....	73
1. Acétate butyrate de cellulose (CAB) .....	73
2. 2,7-poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) (PFFO) .....	73
3. Tensioactifs .....	75
B. Constituants de films conducteurs.....	75
1. Particules métalliques.....	75
2. Les Microfibrilles de cellulose (MFCs).....	76
II. Méthodes.....	78
A. Formulations et Procédés .....	78
1. Réalisation de dispersions de nanoparticules photoluminescentes.....	78
2. Réalisation de films conducteurs .....	80
3. Dépose de l'élément actif.....	84
B. Caractérisations .....	86
1. Caractérisation physique .....	86
2. Caractérisation physico-chimique .....	88
3. Caractérisation optique.....	90
4. Spectroscopie.....	93
5. Caractérisation électrique .....	95
Bibliographie.....	99

## Liste des Figures

Figure 1 : a) Schéma de la cellulose ; b) Schéma de l'acétate butyrate de cellulose.....	73
Figure 2 : Di-substitution du monomère 2,7-dibromofluorene par substitution nucléophile ...	74
Figure 3 : Polymérisation des monomères de 2,7-dibromofluorene modifié et de 2,7-dibromofluorenone par la méthode de Yamamoto.....	74
Figure 4 : Formule du tensioactif cationique HTAB .....	75
Figure 5 : Images MEB a) Cuivre dendritique ; b) Cuivre sphérique ; c) Zinc sphérique .....	76
Figure 6 : a) Microfluidiseur (Microfluidics - Modèle M-110 EH-30) ; b) Chambre ; c) Détail de la chambre.....	77
Figure 7 : Solution de MFCs à 2% en masse. ....	77
Figure 8 : Schéma explicatif de la formulation de dispersion de nanoparticules .....	78
Figure 9 : a) Canon à ultrason Branson Sonifier 250 ; b) Cuve à ultrason Branson 2510E-MT .....	79
Figure 10 : a) Dispermat CV ; b) Disque de dispersion d = 25 mm.....	79
Figure 11 : a) Obtention d'un film humide MFC-Cu ; b) Séchage du film.....	81
Figure 12 : a) Calandre de laboratoire Ramisch RK22-H ; b) Zoom sur les deux rouleaux...	82
Figure 13 : Représentation schématique d'un nip [9] .....	83
Figure 14 : Flexiproof 100 .....	84
Figure 15 : a) Motif du cliché d'impression ; b) Photo du cliché ; c) Anilox .....	85
Figure 16 : a) Horizon 03i, b) Ecran de sérigraphie .....	85
Figure 17 : Diffusion de la lumière par les particules [11] .....	87
Figure 18 : Micromètre ADAMEL LHOMARGY MI.20 .....	87
Figure 19 : Lame de Wilhelmy.....	88
Figure 20 : a) Géométrie cône/plan ; b) Géométrie plan/plan.....	89
Figure 21 : Principe de fonctionnement du microscope à fluorescence.....	91
Figure 22 : Appareil Infinite Focus (Alicona).....	92
Figure 23 : Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre à absorbance. ....	93
Figure 24 : Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre à fluorescence.....	94
Figure 25 : Principe de fonctionnement d'un appareil 4-Pointes.....	96
Figure 26 : Appareil 4-pointes Jandel.....	96
Figure 27 : Facteurs correcteurs dépendant de la géométrie de l'échantillon .....	97
Figure 28 : a) Mesure de conductivité sous pression, b) Photographie du montage.....	98

## I. Matériels

### A. Constituants de l'encre photoluminescente

#### 1. Acétate butyrate de cellulose (CAB)

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, certaines propriétés sont nécessaires afin de pouvoir disperser le polymère en phase aqueuse en utilisant la méthode de « miniémulsification-évaporation de solvant ». En particulier, il doit être soluble dans un solvant organique (dont la température d'ébullition est inférieure à celle de l'eau), tout en étant le plus hydrophobe possible, ceci afin de garantir la stabilité de la future dispersion.

Dans notre volonté d'utiliser des matériaux bio-sourcés, il a été fait le choix de favoriser l'utilisation d'un des constituants majeurs du bois : la cellulose (Figure 1a). Malheureusement, ce produit n'est pas utilisable à l'état brut (non soluble). Un dérivé de la cellulose a donc été choisi : l'acétate butyrate de cellulose (CAB) (Figure 1b). Ce polymère est utilisé couramment en tant que matrice polymère.

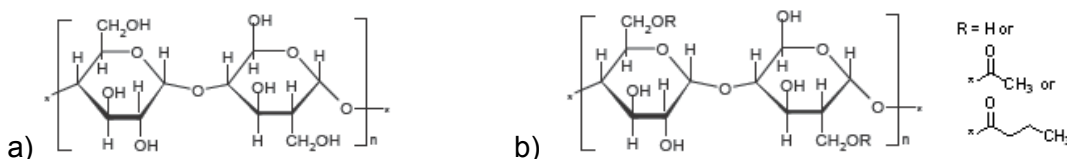


Figure 1 : a) Schéma de la cellulose ; b) Schéma de l'acétate butyrate de cellulose

L'ajout des fonctions acétate et butyrate permet entre autre de solubiliser la cellulose dans divers solvants organiques. Le CAB utilisé provient de chez Sigma-Aldrich et est composé de 13% d'acétyle, de 37% de butyryle et de 1.8% d'hydroxyle (en masse). La masse molaire du polymère est d'environ  $70\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et sa densité est égale à 1,25 à 25°C.

#### 2. 2,7-poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) (PFFO)

Le polymère photoluminescent a été synthétisé en deux étapes au cours d'une thèse précédente [1]. Tout d'abord, une substitution ditetradecyl d'un monomère di-bromo-fluorene a été effectuée par une di-substitution nucléophile en position C9 (Figure 2). Le rendement a été de 80%. La seconde étape a consisté en une copolymérisation entre le 2,7-dibromo-9,9-di-n-tetradécylfluorene précédemment obtenu et la fluorenone, en utilisant le couple Nickel (0) (méthode de Yamamoto) [2] (Figure 3). Le polymère désiré est alors obtenu : le 2,7-poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) (PFFO).

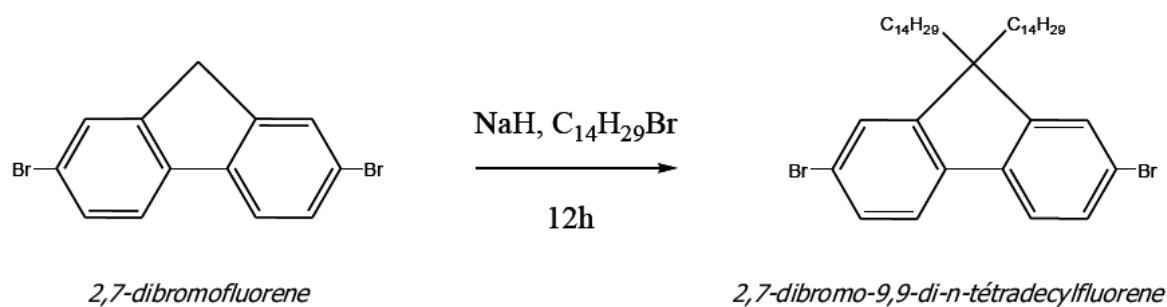


Figure 2 : Di-substitution du monomère 2,7-dibromofluorene par substitution nucléophile

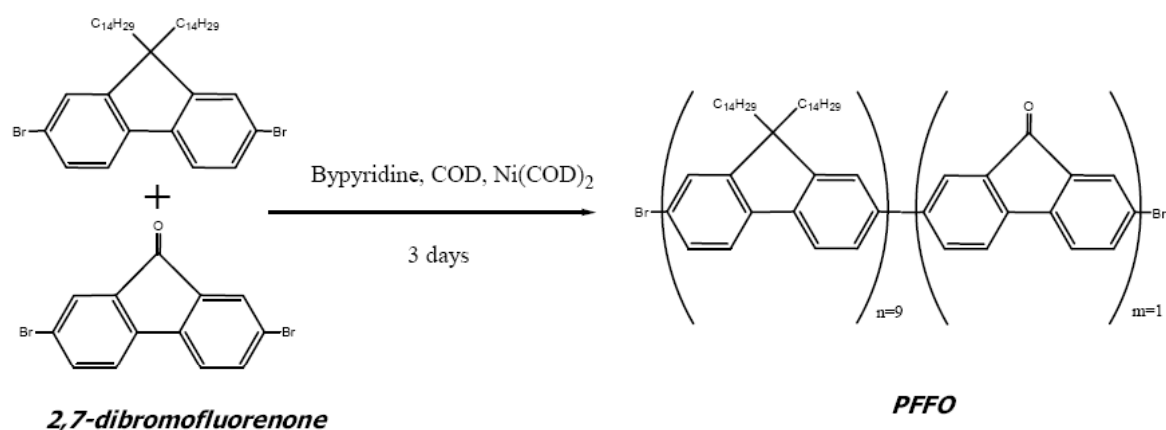


Figure 3 : Polymérisation des monomères de 2,7-dibromofluorene modifié et de 2,7-dibromofluorenone par la méthode de Yamamoto.

Des mesures de GPC (Gel Permeation Chromatography) ont été effectuées sur le PFFO synthétisé. Il s'agit d'une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique (taille des macromolécules en solution). Pour obtenir des valeurs approchées des masses molaires moyennes des polymères, il est nécessaire d'établir une ou plusieurs courbes d'étalonnage indiquant la masse molaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique des macromolécules. L'échantillonnage a été réalisé avec du polystyrène. Le solvant (ici du dichlorométhane) utilisé doit solubiliser le polymère étudié, ainsi que le polymère référence.

Cette méthode d'analyse permet d'estimer la masse molaire du PFFO à environ  $15000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### 3. Tensioactifs

Le tensioactif utilisé est le HTAB (hexadécyltriméthylammonium bromide). Il s'agit d'un surfactant cationique présentant une chaîne hydrophobe composée de 16 atomes de carbone (Figure 4).

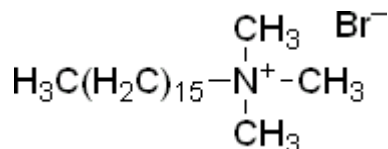


Figure 4 : Formule du tensioactif cationique HTAB

Un tensioactif cationique est privilégié en raison de sa bonne affinité avec la cellulose. Ce tensioactif s'utilise en phase aqueuse. Sauf indication contraire, la concentration est égale à 10 fois la concentration micellaire critique ( $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ). Lors de l'utilisation de ce tensioactif, il est nécessaire de porter une attention particulière à la température d'utilisation. En effet, en raison de sa longue chaîne carbonée, il cristallise en phase aqueuse (sous forme de paillettes). Sa température Krafft est de l'ordre de  $26^\circ\text{C}$  [3] [4].

Ce produit a été fourni par Sigma-Aldrich.

## B. Constituants de films conducteurs

### 1. Particules métalliques

Au cours de l'étude, différentes particules métalliques ont été employées. Le métal conducteur que nous avons utilisé est le cuivre. Ce dernier a été choisi pour ses bonnes propriétés de conduction (il est le second métal après l'argent) et pour son coût relativement faible.

Nous avons voulu étudier l'influence de la forme de différentes particules de cuivre sur la conductivité électrique des films formés. Pour cela, nous avons utilisées des particules dendritiques ayant une taille moyenne de  $3 \mu\text{m}$  et des particules sphériques inférieures à  $10 \mu\text{m}$  de diamètre.

Des particules sphériques de zinc d'une taille inférieure à  $10 \mu\text{m}$  ont également été utilisées. Ce choix qui sera plus détaillé par la suite est basé sur la capacité de ce métal à s'oxyder facilement.

Ces particules ont été fournies par Sigma-Aldrich.

La Figure 5 présente des images MEB des différentes particules métalliques.



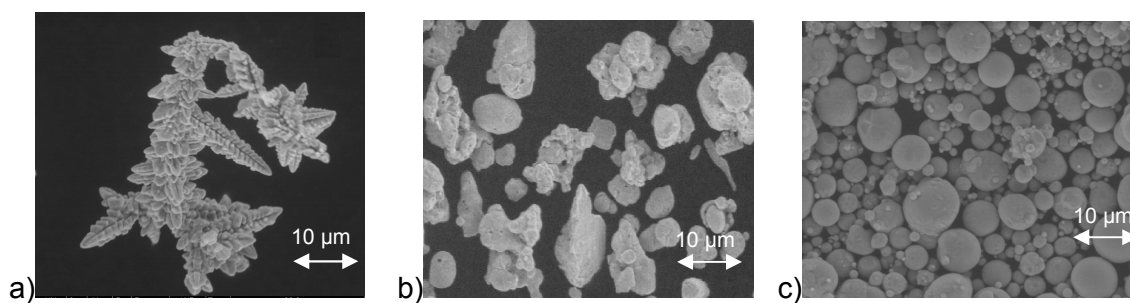


Figure 5 : Images MEB a) Cuivre dendritique ; b) Cuivre sphérique ; c) Zinc sphérique

## 2. Les Microfibrilles de cellulose (MFCs)

### a) Pré-traitement

La pâte de départ est une pâte blanchie à base d'épicéa (résineux) ayant subi un traitement chimique bisulfite. Cette pâte a été fournie par Domsjö Fabriker AB.

La pâte industrielle a ensuite été raffinée (traitement mécanique qui entraîne des frictions entre les fibres) pour obtenir une suspension homogène.

Avant d'introduire la pâte dans le microfluidiseur, il faut fragiliser les fibres. Une méthode couramment utilisée est la réaction enzymatique, par des cellulases. Ces enzymes viennent couper les polymères de cellulose au hasard sur la fibre. Il reste alors des zones amorphes et des zones cristallines. Le traitement enzymatique est une méthode qui a l'avantage de ne pas être trop néfaste pour l'environnement.

### b) Microfluidiseur

L'équipement utilisé pour la production de MFCs est un microfluidiseur de Microfluidics Inc, USA (Figure 6), qui permet la défibrillation de la pulpe cellulosique.

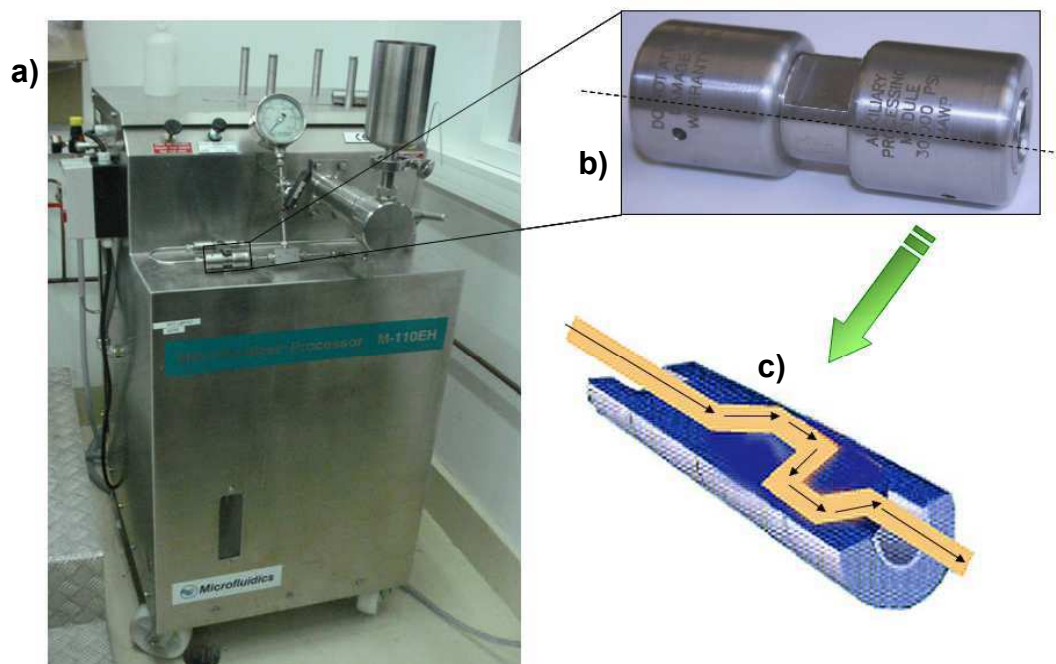


Figure 6 : a) Microfluidiseur (Microfluidics - Modèle M-110 EH-30) ; b) Chambre ; c) Détail de la chambre

La pâte, généralement à 2% en masse, est introduite dans le réservoir et passe sous très haute pression (de 1500 à 3000 bars) dans une chambre en forme de Z (Figure 6c). Il existe différents diamètres de chambre : 400  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Le cisaillement à l'intérieur de ces chambres entraîne une défibrillation importante et une production de microfibrilles. Cette défibrillation est d'autant plus importante que le diamètre de la chambre est faible. Pour les MFCs que nous avons utilisées, la pâte est passée successivement :

- 1 fois dans la chambre de 400  $\mu\text{m}$
- 3 fois dans la chambre de 200  $\mu\text{m}$
- 5 fois dans la chambre de 100  $\mu\text{m}$

On obtient alors une suspension qui a la consistance d'un gel (Figure 7). Cette propriété est conservée tant que la concentration massique en MFCs est supérieure ou égale à 1%.



Figure 7 : Solution de MFCs à 2% en masse.

## II. Méthodes

### A. Formulations et Procédés

#### 1. Réalisation de dispersions de nanoparticules photoluminescentes

Des dispersions de particules photoluminescentes en phase aqueuse ont été préparées en combinant les procédés de miniémulsification [5] et d'évaporation de solvants organiques [6]. Ces méthodes ont déjà été utilisées avec succès pour la fabrication de nanoparticules de polymères organiques semiconducteurs [7].

##### a) Nanoparticules constituées du polymère photoluminescent

Pour préparer les dispersions de nanoparticules photoluminescentes, 15 mg de PFFO ont été dissous dans 1 mL de chloroforme. Cette solution a ensuite été ajoutée à 5 mL d'un mélange aqueux d'hexadécyltriméthylammonium bromide (HTAB) à  $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (10 fois la concentration micellaire critique). Le mélange a ensuite été pré-émulsionné à l'aide d'une agitation magnétique (formation de gouttes grossières). L'utilisation d'un canon à ultrason Branson Sonifier 250 (Figure 9 a) pendant 2 minutes à 10% de puissance (20W) a permis d'obtenir une miniémulsion avec des gouttes ayant un diamètre proche de 200 nm. L'émulsion est ensuite placée dans un bain thermostaté à 70°C afin d'évaporer le solvant et de transformer l'émulsion en dispersion (Figure 8). Une agitation magnétique est présente pendant la phase de chauffage afin d'accélérer l'évaporation (temps de chauffage ~ 40 min).

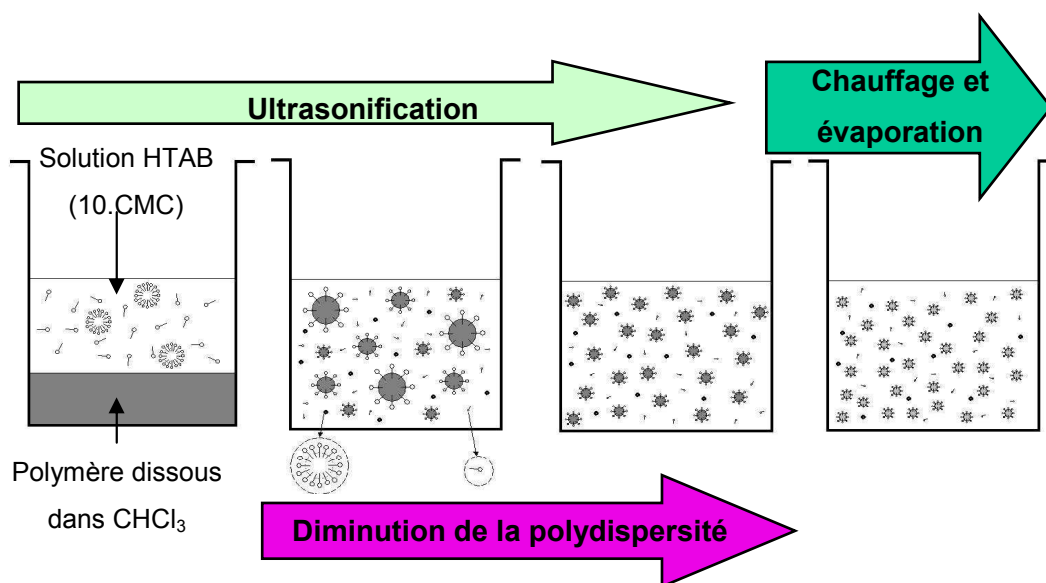


Figure 8 : Schéma explicatif de la formulation de dispersion de nanoparticules

L'utilisation de cette concentration de polymère dans le chloroforme et de cet appareil émulsificateur (pendant un temps fixé) entraîne la création de nanoparticules ayant une taille de l'ordre de 50 nm. Pour modifier la taille de ces particules, d'autres échantillons ont été réalisés en modifiant légèrement certains paramètres.

Pour obtenir des tailles de particules supérieures, le canon à ultrason (Branson Sonifier 250) a été remplacé par un bain à ultrason Bransonic 2510E-MT (Figure 9 b) de 100W et le temps d'émulsification est passé à 45 minutes.

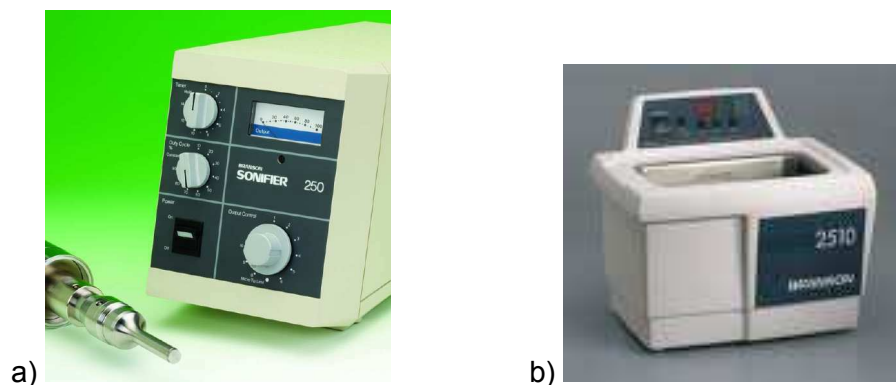


Figure 9 : a) Canon à ultrason Branson Sonifier 250 ; b) Cuve à ultrason Bransonic 2510E-MT

Pour obtenir des tailles de particules encore plus grosses, les émulsifieurs à ultrasons ont été remplacés par un disperseur Dispermat CV (500 W à 2000 tours/min) avec un disque de dispersion de 25 mm (Figure 10).

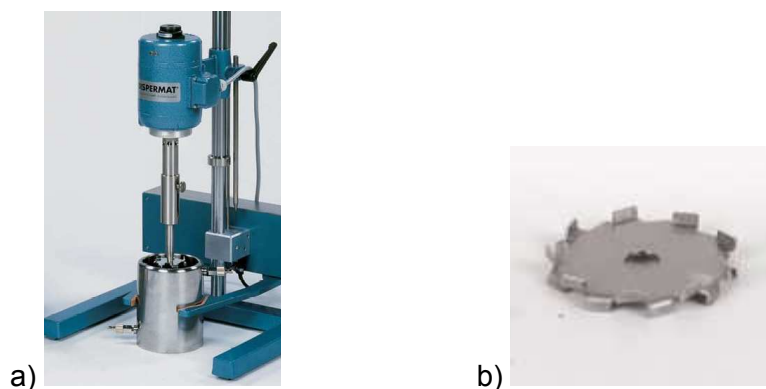


Figure 10 : a) Dispermat CV ; b) Disque de dispersion d = 25 mm

A l'opposé, si on veut obtenir des particules de petites tailles, le canon à ultrason est à nouveau utilisé (c'est lui qui permet d'obtenir les particules les plus petites), mais la concentration initiale du polymère dans le solvant va être réduite (0.7 mg de polymère pour 5 mL de  $\text{CHCl}_3$  contre 15 mg précédemment). La suite du procédé (évaporation du solvant) est la même que celle décrite précédemment.

### b) Nanoparticules constituées d'un mélange PFFO-CAB

Des dispersions de nanoparticules constituées de PFFO et d'acétate butyrate de cellulose (CAB) ont été obtenues en mélangeant deux solutions mères de PFFO et de CAB (à une concentration de 15 g.L<sup>-1</sup> dans du chloroforme) dans le but d'obtenir différentes fractions massiques de PFFO notées  $[ ]_{PFFO}$ . Ce ratio varie de 0.6% à 100%.

$$[ ]_{PFFO} = \frac{M_{PFFO}}{M_{PFFO} + M_{CAB}} \quad \text{Eq. 1}$$

Ensuite, 1 mL du mélange des solutions mères est ajouté à 5 mL de la solution de HTAB précédemment utilisée. La fin de la préparation est similaire à celle utilisée pour les nanoparticules constituées uniquement de PFFO.

Ainsi en cumulant l'utilisation de différents appareils émulsifieurs et de différents ratios PFFO-CAB, une gamme d'échantillons a été obtenue. Les paramètres caractérisant ces différents échantillons sont le rapport  $[ ]_{PFFO}$ , ainsi que la taille des particules.

## 2. Réalisation de films conducteurs

### a) Formulation

Pour élaborer nos solutions conductrices, les MFCs (en phase aqueuse) ont été mélangées avec les particules de cuivre micrométriques. La concentration initiale des MFCs dans l'eau est de 2% en masse. Les MFCs, à des concentrations supérieures à 1%, ont la consistance d'un gel. De l'eau a été rajoutée pour avoir une concentration massique en MFCs de 1% (Eq. 2).

$$\frac{M_{MFCs}}{M_{MFCs} + M_{Eau}} = 1\% \quad \text{Eq. 2}$$

Des quantités variables de cuivre ont été ajoutées. On introduit le paramètre  $[ ]_{Cu}$ , qui correspond au rapport de la masse cuivre par rapport à la masse totale (MFCs + Cu) (Eq. 3).

$$[ ]_{Cu} = \frac{M_{Cu}}{M_{MFCs} + M_{Cu}} \quad \text{Eq. 3}$$

La suspension a été agitée tout d'abord à la spatule, puis avec un agitateur magnétique pendant 30 minutes. Pour finir, la solution a été passée aux ultrasons (Figure 9 b) pendant 15 minutes pour casser les différents agrégats.

### *b) Réalisation des films*

Les films conducteurs à base de cuivre et de MFCs ont été réalisés par divers procédés. Dans le premier cas, la dispersion a été placée dans un moule carré en téflon de 10 mm x 10 mm. Le moule est placé sous une hotte aspirante pendant une nuit, le temps que l'eau de la solution s'évapore.

Pour le deuxième procédé, le principe de la filtration a été utilisé (avec quelques modifications). 2 g de la solution initiale ont été prélevés, auxquels 15 g d'eau ont été ajoutés. La suspension est vigoureusement mélangée (les MFCs étant diluées, on n'a plus l'effet de gel et les particules de cuivre sédimentent) puis versée dans l'appareil à filtration (Figure 11). Cet appareil est constitué d'un fritté auquel une membrane en téflon de 1 $\mu$ m a été ajoutée. L'aspiration est faite par raccord au vide.

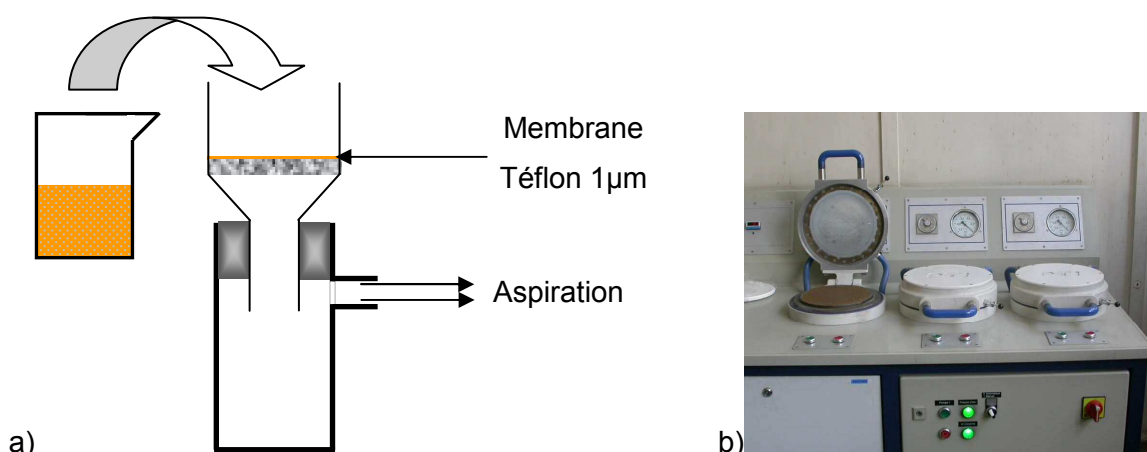


Figure 11 : a) Obtention d'un film humide MFC-Cu ; b) Séchage du film

La membrane téflon, sur laquelle est déposé le gâteau, est ensuite placée dans un sécheur habituellement dédié au séchage de formettes de papier (Figure 11 b). Le chauffage est effectué à 90°C pendant 10 minutes sous une pression de 0.9 bars. Une fois le film sec, il suffit de le décoller délicatement de la toile de filtration.

### *c) Calandrage*

Certains films conducteurs ont été calandrés dans le but d'augmenter leur masse volumique et améliorer leur état de surface. Lors de cette opération, la bande de papier est

comprimée entre deux rouleaux (qui peuvent être chauffés), sous une forte pression (quelques dizaines de MPa), pendant un temps court (généralement moins de 1 ms) [8].

Pour cela, une calandre de laboratoire de type RK22-H fabriquée par la société Ramisch & Co a été utilisée (Figure 12). Elle est constituée d'un cylindre métallique chauffé et d'un cylindre non chauffé revêtu d'un polymère déformable.

La pression appliquée  $F$  dans les vérins peut atteindre 25 kN. A partir de la largeur entre les vérins  $l$ , on peut calculer la charge linéique  $C_L$  avec l'Eq. 4.

$$C_L = \frac{F}{l} \quad \text{Eq. 4}$$

La charge linéique s'exprime en  $\text{N.m}^{-1}$ , la force  $F$  en N et la largeur  $l$  en m.

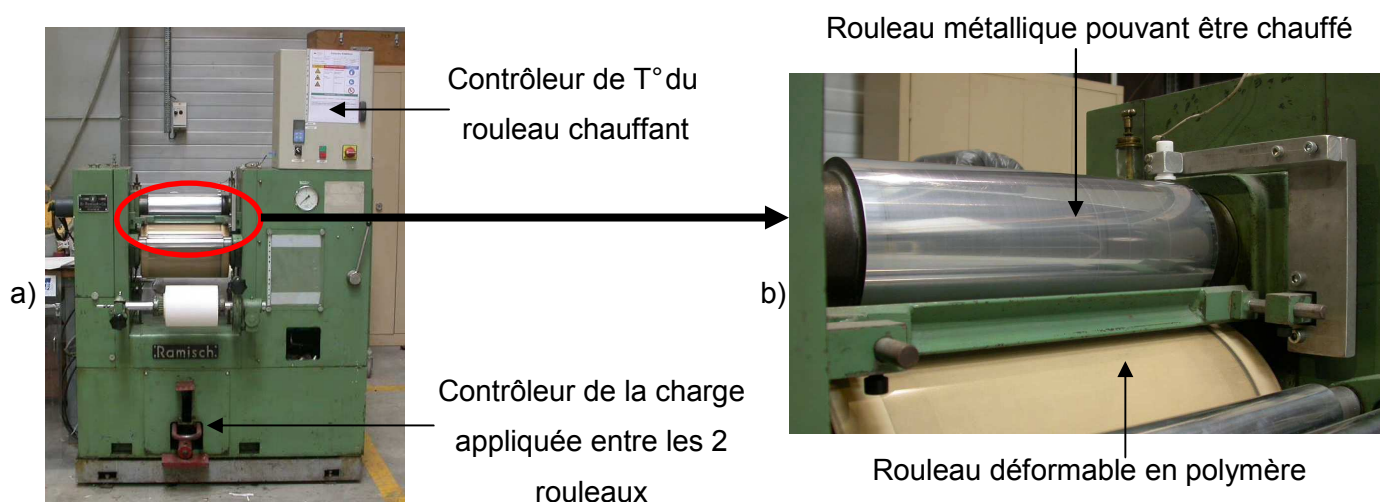


Figure 12 : a) Calandre de laboratoire Ramisch RK22-H ; b) Zoom sur les deux rouleaux

La présence du rouleau polymérique entraîne une déformation de ce dernier lors du passage d'un échantillon. Le nip de calandre est la zone d'emprise entre les deux rouleaux. La largeur du nip (dans la direction de calandrage) correspond à la zone de contact entre les deux rouleaux (Figure 13).

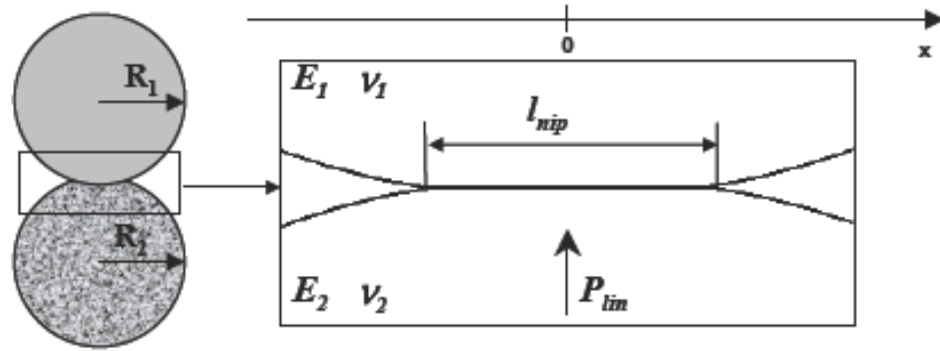


Figure 13 : Représentation schématique d'un nip [9]

Celle-ci évolue en fonction de la nature des rouleaux et de la force normale appliquée. Il est difficile de mesurer la largeur de contact en dynamique. Elle est généralement estimée à partir de méthode de mesure en statique. Dans ce cas, l'utilisation d'un papier carbone permet de révéler la largeur de contact en laissant une empreinte sur le papier. La pression moyenne  $P$  appliquée sur l'échantillon lors de son calandrage est donc donnée par l'Eq. 5.

$$P = \frac{C_L}{l_{Nip}} \quad \text{Eq. 5}$$

Le rouleau métallique étant chauffé, afin d'éviter des problèmes d'adhésion de l'échantillon sur le rouleau en polymère lors du calandrage, un papier siliconé a été placé entre l'échantillon et le rouleau élastique.

Selon les expériences, les différents paramètres du procédé ont été :

- la charge appliquée sur l'échantillon
- la température du rouleau métallique
- le nombre de passages successifs dans la calandre



### 3. Dépose de l'élément actif

#### a) Impression par procédé flexographique

L'impression par procédé flexographique a été réalisée avec l'appareil Flexiproof 100 de la société RK Print Coat Instruments (Figure 14). Cet appareil permet d'imprimer des supports flexibles de 10.5 x 29.7 cm.



Figure 14 : Flexiproof 100

Le choix de l'anilox permet de fixer le volume théorique d'encre transféré. Dans notre cas, nous avons utilisé un anilox avec deux linéatures différentes : une zone correspondant à  $10 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ , l'autre à  $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ . (Figure 15 c)

La vitesse d'impression (de  $10$  à  $99 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ), la pression de l'anilox sur le porte-cliché et la pression du porte cliché sur le papier sont des paramètres modifiables pour obtenir une impression optimale. Les réglages suivants ont été appliqués :

- Vitesse d'impression :  $50 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$
- Réglage entrefer Anilox/Porte-cliché : 86 (réglage de base). Donnée fournie par le constructeur.
- Réglage entrefer Porte-cliché/Porte-échantillon : 68.4 (le réglage théorique est égal à  $69 + \frac{e - 89}{40}$ , avec  $e$  : épaisseur du papier en  $\mu\text{m}$ ). Formule fournie par le constructeur. Les pressions utilisées varient généralement entre  $0.1$  et  $0.65 \text{ MPa}$  [10]

Le motif d'impression est présenté sur la Figure 15.

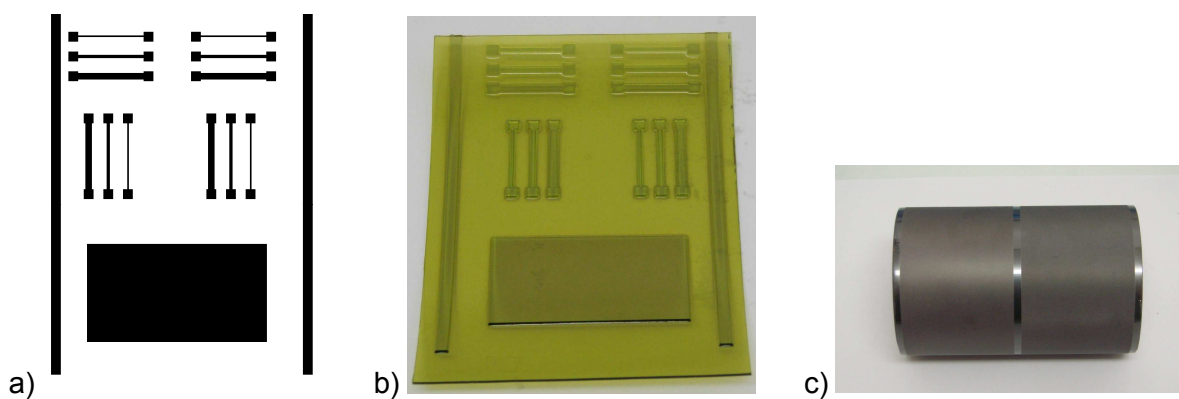


Figure 15 : a) Motif du cliché d'impression ; b) Photo du cliché ; c) Anilox

### *b) Impression par procédé sérigraphique*

L'impression par procédé sérigraphique a été réalisée avec l'appareil Horizon 03i de la société DEK (Figure 16a). L'écran utilisé est une forme carré de 51 cm de côté (Figure 16b).



Figure 16 : a) Horizon 03i, b) Ecran de sérigraphie

Cet appareil sérigraphique permet de régler de nombreux paramètres, afin d'avoir une impression optimale.

Les réglages suivants ont été appliqués :

- Pression racle : 10 kg
- Hors contact (distance entre l'écran et le support qui permet d'éviter de « baver » lors de l'impression ou de coller écran/support) : 0 mm
- Vitesse de la racle : 50 mm/s

- Vitesse de démoulage :  $3 \text{ mm.s}^{-1}$

L'écran, se son côté, a les caractéristiques suivantes :

- Epaisseur du tissu :  $104 \mu\text{m}$

- Epaisseur de l'émulsion (jouant le rôle de pochoir) :  $14 \mu\text{m}$

- Angle du tissu :  $22^\circ$

## B. Caractérisations

### 1. Caractérisation physique

#### *a) Taille de particules*

La technique de mesure de taille utilisée est basée sur la diffusion dynamique de la lumière (DLS for Dynamic Light Scattering), aussi connue sous le nom de spectroscopie de corrélation photonique. Cette technique est une des techniques les plus employées dans le but de déterminer la taille de particules (ou gouttelettes) de taille inférieure au micron. Elle est basée sur le principe de diffusion de la lumière par des colloïdes soumises à des mouvements thermiques aléatoires (mouvement brownien). La diffusion varie avec le temps et peut être reliée au coefficient de diffusion des particules dans un milieu donné et donc par la suite à une taille de particule.

Nous avons utilisé un appareil Zetasizer de Malvern (NanoZS). Cet appareil a une gamme de mesure allant  $0.6 \text{ nm}$  à  $6 \mu\text{m}$ . Les mesures ont été réalisées à  $30^\circ\text{C}$ . Les dispersions sont illuminées par un rayon généré par un laser He-Ne. Les rayons diffusés sont alors récupérés par un détecteur (Figure 17). Un lecteur enregistre les fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée au cours du temps et les compare pour déterminer le taux de variation de l'intensité, ce qui permet d'obtenir une distribution de l'intensité relative de la lumière diffusée par les particules de différentes classes de taille.

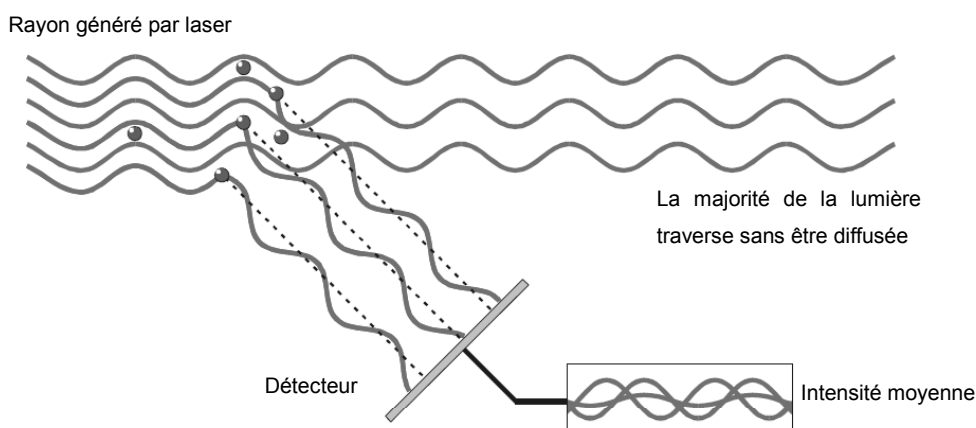


Figure 17 : Diffusion de la lumière par les particules [11]

Si la solution est trop concentrée, des interférences se produisent entre les différents rayons diffusés. Dans ce cas, il faut alors diluer la solution jusqu'à obtenir une concentration acceptable en particules.

L'appareil permet aussi de faire des mesures de potentiel-Zeta (à condition d'utiliser les cellules adaptées).

### *b) Epaisseur et masse des films*

Divers appareils ont été utilisés pour caractériser nos films. La mesure d'épaisseur a été réalisée grâce à un Micromètre ADAMEL LHOMARGY MI.20 (Figure 18) sous une charge statique d'environ 100 kPa (norme NF EN 20534 / ISO 534). Les valeurs d'épaisseurs données correspondent à la moyenne de 10 mesures.



Figure 18 : Micromètre ADAMEL LHOMARGY MI.20

Les mesures de masse ont été réalisées à l'aide d'une balance de précision Mettler AJ150 (Précision : 0.1 mg).

Avec ces valeurs, il a ainsi été possible d'obtenir les grammages et densités de nos différents échantillons.

## 2. Caractérisation physico-chimique

### a) Tension de surface \_Lame de Wilhelmy

Il existe différentes techniques pour mesurer la tension de surface comme la méthode de la lame de Wilhelmy utilisée dans cette étude (Figure 17). Selon cette technique, lorsqu'une lame mince est plongée dans un liquide, la tension de surface se manifeste par le ménisque qui se forme le long de son périmètre. Le bilan des forces verticales montre que le poids du ménisque supporté par la lame est égal à la force fournie par la surface. Cette force est égale à la composante verticale de la tension de surface multiplié par le périmètre de la lame. Le bilan des forces est donc le suivant :

$$mg = 2\gamma_L(l + e) \cos \theta \quad \text{Eq. 6}$$

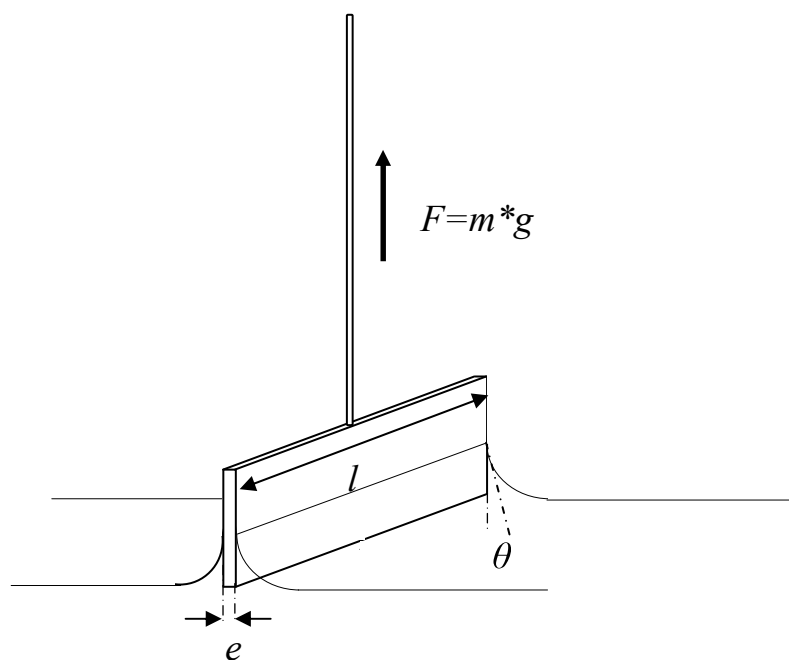


Figure 19 : Lame de Wilhelmy

La mesure de  $m$  grâce à une balance permet donc d'accéder à la tension de surface. Elle s'exprime en  $\text{kg.m.s}^{-2}.\text{m}^{-1}$  ce qui équivaut à des  $\text{N.m}^{-1}$ . Le Tableau 1 donne les valeurs de tensions de surface de quelques liquides usuels.

Liquide	Température (°C)	$\gamma_L$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Eau	0	75,64
Eau	20	72,80
Eau	100	58,85
Ethanol	20	22,39
Hexane	20	18,40
Heptane	20	20,40
Mercure	20	436

Tableau 1 : Tensions de surface de quelques liquides [12]

**b) Caractérisation rhéologique**

Au cours de cette étude, l'écoulement des différents produits a pu être caractérisé grâce au rhéomètre TA-Instrument AR1000 à contrainte imposée.

Deux géométries ont été utilisées : la géométrie cône/plan (Figure 20a) et la géométrie plan/plan (Figure 20b).

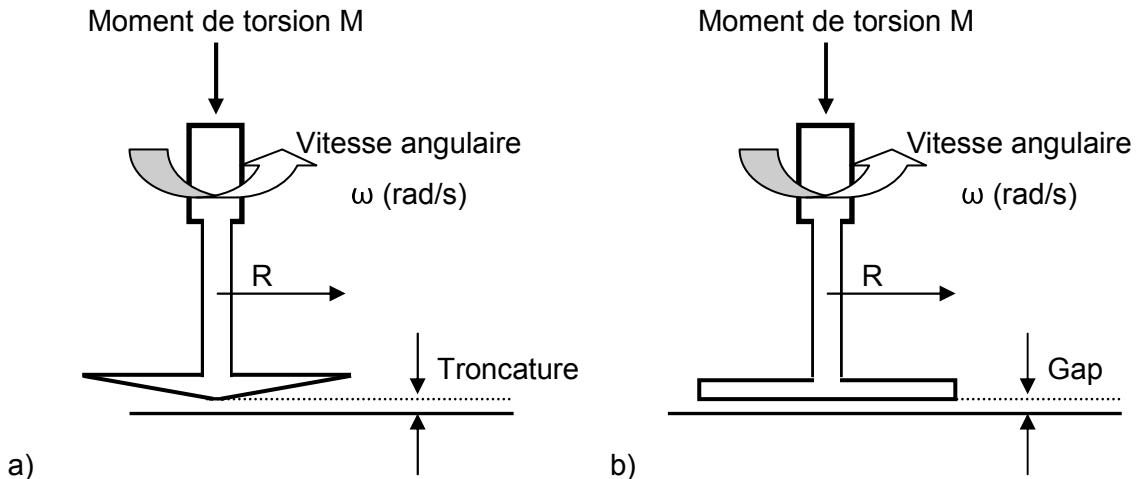


Figure 20 : a) Géométrie cône/plan ; b) Géométrie plan/plan

La géométrie cône/plan est couramment utilisée pour des systèmes ayant des viscosités faibles. Elle permet d'obtenir un gradient de cisaillement uniforme au sein du liquide car l'angle et la troncature sont faibles. La géométrie choisie a un diamètre de 40 mm avec un angle de 2° et une troncature de 65 μm. La pointe du cône est tronquée, mais la géométrie doit être placée de manière à ce que la pointe fictive coïncide avec le plan Peltier.

Les équations reliant le moment de torsion  $M$  à la contrainte  $\sigma$  et la vitesse angulaire  $\omega$  au gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour la géométrie cône/plan sont les suivantes :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\tan \alpha} \quad \text{Eq. 8}$$

Dans le cas de la géométrie plan/plan, le gradient de cisaillement n'est plus uniforme. La géométrie utilisée est un plan en quartz ayant un diamètre de 40 mm. Dans ce cas, l'entrefer de la géométrie (gap) est réglable. Dans notre cas, il a été fixé à 1 mm. Cette géométrie permet de passer des suspensions de particules allant jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ . En effet, la taille du gap doit être au moins 10 fois supérieure à la taille des particules.

Comme pour la géométrie cône/plan, des équations permettent de relier la contrainte  $\sigma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  au moment de torsion  $M$  et à la vitesse angulaire  $\omega$ .

$$\sigma = \frac{2M}{\pi R^3} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R\omega}{D} \quad \text{Eq. 10}$$

### 3. Caractérisation optique

#### a) Microscope optique

Un microscope optique à fluorescence a été utilisé. Il s'agit d'un AXIO Imager M1m de la marque Zeiss. Le principe de fonctionnement est présenté sur la Figure 21.

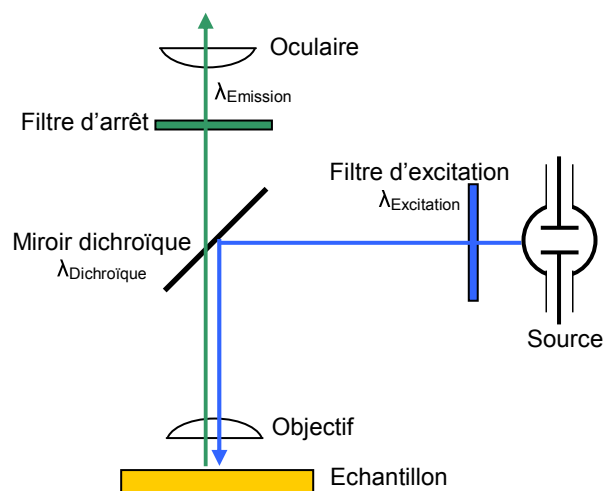


Figure 21 : Principe de fonctionnement du microscope à fluorescence.

La microscopie à fluorescence est une technique utilisant un microscope optique en tirant profit du phénomène de fluorescence et de phosphorescence, au lieu de, ou en plus de l'observation classique par réflexion ou absorption de la lumière visible naturelle ou artificielle. La lumière UV nécessaire à la fluorescence est émise par une source UV. Le filtre d'excitation permet d'affiner la gamme de longueur d'onde (325 à 375 nm). Le miroir dichroïque a pour particularité de réfléchir les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm et de transmettre les longueurs d'onde supérieures. Le filtre d'arrêt laisse passer les longueurs d'onde supérieures à 400 nm.

### *b) Microscope électronique à balayage*

Les images MEB ont été principalement obtenues avec l'appareil ESEM Quanta 200 (FEI). C'est un microscope électronique environnemental. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584 x 3094 pixels (16 bits). Selon les échantillons, il a parfois fallu les métalliser pour qu'ils soient conducteurs.

Des mesures en « électrons rétrodiffusés » ont aussi été effectuées (détecteur BSE). Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative

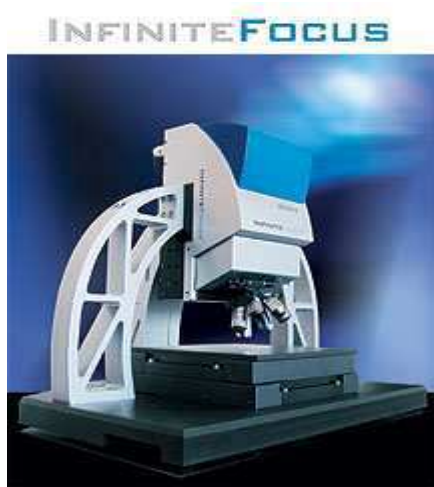


Il est aussi possible avec cet appareil de réaliser des tests en micro analyse X sur ces échantillons.

Les autres images MEB ont été obtenues avec Microscope ZEISS Ultra 55. Cet appareil est équipé d'un canon à effet de champ et permet d'avoir une résolution plus importante que pour l'appareil précédent.

### *c) Topographie 3D sans contact*

Un appareil de topographie optique 3D de surface a été utilisé. Il s'agit de l'appareil Infinite Focus (Figure 22) fabriqué par Alicona.



**Figure 22 : Appareil Infinite Focus (Alicona)**

L'Infinite Focus permet la mesure sans contact de forme et de rugosité. Les mesures peuvent atteindre une résolution verticale jusqu'à 10 nm. Le principe de cet appareil est basé sur la mesure du flou. Lors du processus de formation des images, seuls les rayons réfléchis par l'objet à distance focale du centre optique convergent parfaitement sur le plan image. Cette convergence est à l'origine d'une zone nette, alors que l'on observe des zones floues pour les points situés en dehors du plan focal. La profondeur des points de l'image est déterminée en faisant varier la focale, ou bien en éloignant le capteur de l'objet. L'acquisition d'images, obtenues pour des hauteurs de focalisations différentes, permet alors de créer une image de profondeur. La précision lors de la mesure de rugosité dépend de l'objectif choisi. Le Tableau 2 présente les résolutions selon l'objectif utilisé.

Objectif	2.5 X	5 X	10 X	20 X	50 X	100 X
Résolution en $\mu\text{m}$	3.5	0.6	0.15	0.075	0.03	0.015

Tableau 2 : Résolution de l'Alicona pour les mesures de rugosité en fonction de l'objectif choisi

#### 4. Spectroscopie

##### a) Absorbance UV-Visible

L'absorbance mesure la capacité d'un matériau ou d'un liquide à absorber la lumière qui le traverse. Pour connaître plus précisément les caractéristiques de la lumière absorbée (longueur d'onde en particulier), un spectrophotomètre utilisant une source monochromatique (tous les photons émis ont la même longueur d'onde) est utilisé. Son fonctionnement est présenté sur la Figure 23.

L'appareil permet de tracer un spectre d'absorption en faisant varier la longueur d'onde et en mesurant l'absorbance associée.

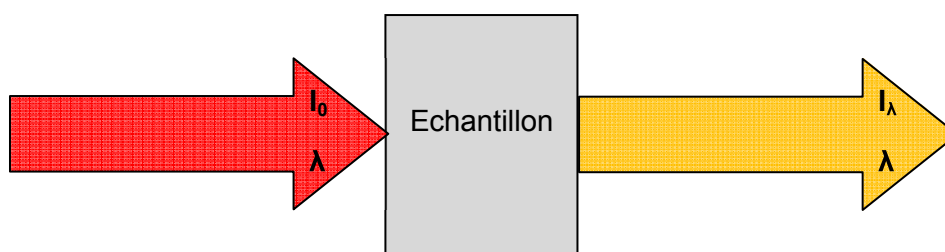


Figure 23 : Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre à absorbance.

$$A_\lambda = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_\lambda} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Avec  $A_\lambda$  : Absorbance pour la longueur d'onde  $\lambda$

$I_0$  : Intensité lumineuse émise avant traversée de l'échantillon

$I_\lambda$  : Intensité transmise pour chaque longueur d'onde  $\lambda$

Différentes relations peuvent être obtenues à partir du spectre. Parmi les plus connues, on peut citer la loi de Beer-Lambert. Cette loi permet sous certaines conditions, de

relier la concentration en matière  $C$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) dans une solution et l'absorbance par l'intermédiaire de la longueur du chemin optique  $l$  (m) et du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ).

$$A_\lambda = \epsilon \lambda l C \quad \text{Eq. 12}$$

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam UV500. Cet appareil possède deux emplacements où passe le rayonnement. Un des deux sert de référence. Dans ce cas, on a  $I_0$  correspondant à l'intensité ayant traversé la cellule de référence et  $I_\lambda$  pour l'échantillon que l'on souhaite étudier. Ce mécanisme permet de s'affranchir ainsi des problèmes d'absorbance de la cellule ou du solvant de la solution.

Pour la caractérisation de nos différents échantillons, nous avons utilisé des cellules en quartz (le verre absorbe dans l'UV). Le pas de la longueur d'onde d'émission a été de 1nm et l'émission a varié de 190 à 800 nm.

L'appareil saturant pour les valeurs d'absorbance supérieures à 6, les solutions ont parfois nécessité une dilution à l'aide d'eau distillée jusqu'à ce que la saturation disparaisse.

### *b) Spectrométrie à fluorescence*

La photoluminescence est une émission lumineuse provoquée par une excitation lumineuse de plus haute énergie (de longueur d'onde plus faible). Pour caractériser cette luminescence, on utilise un spectromètre à fluorescence.

Pour cela, une excitation est appliquée sur le matériau et une émission est obtenue (Figure 24).

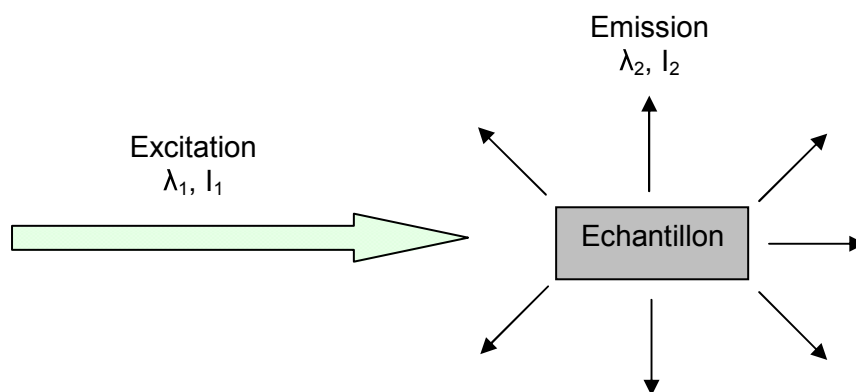


Figure 24 : Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre à fluorescence

Dans les spectromètres à fluorescence, les détecteurs mesurent l'intensité  $I_2$  de la lumière réémise par l'élément, après que celui-ci ait absorbé la lumière  $I_1$  provenant de la source. Dans de tels spectromètres, le porte-échantillons n'est plus sur la ligne où se situent les autres éléments mais se trouve à  $90^\circ$ . Ainsi, la lumière  $I_1$  venant de la source ne peut arriver au détecteur et fausser ses mesures.

Il existe deux possibilités de mesure : soit on fixe l'excitation et on mesure le spectre d'émission, soit on fixe la longueur d'onde d'émission et on regarde le spectre obtenu en faisant varier l'excitation. Les deux types de mesures donnent des résultats complémentaires. Deux monochromateurs sont utilisés pour filtrer les longueurs d'ondes (un au niveau de l'excitation, l'autre au niveau de l'émission).

Dans le cas des spectres d'émission, on fixe le monochromateur 1 à une valeur fixée (généralement correspondant au maximum de l'absorption de l'échantillon) et le monochromateur 2 varie. Pour chaque longueur d'onde, le photo détecteur enregistre alors l'intensité reçue (en coups par seconde), ce qui permet de tracer le spectre d'émission. On parle de spectre d'émission, car c'est le monochromateur situé au niveau de l'émission de l'échantillon qui varie.

Pour les spectres d'excitation, c'est le monochromateur 2 qui est fixé (généralement au niveau des pics maximum d'émission), tandis que le monochromateur 1 varie. De même, le photo-détecteur enregistre les intensités pour chaque longueur d'onde et un graphe est alors obtenu.

Au cours des mesures, les spectres de photoluminescence des dispersions ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre Horiba Jobin Yvon Fluorolog avec des slits de 1 nm pour chacun des monochromateurs.

## 5. Caractérisation électrique

### *a) Appareil 4-pointes*

La méthode « 4-pointes » est utilisée pour mesurer la résistivité d'une couche mince ayant une épaisseur maximale de l'ordre du millimètre [13]. On peut ainsi en déduire la conductivité (en effet, la conductivité correspond à l'inverse de la résistivité).

Le principe général est présenté sur la Figure 25.

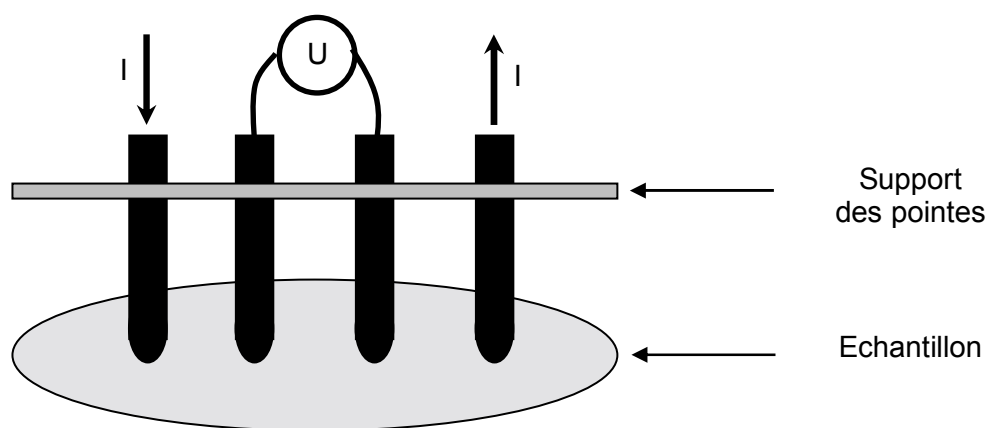


Figure 25 : Principe de fonctionnement d'un appareil 4-Pointes

Quatre pointes sont utilisées pour effectuer la mesure de résistivité de l'échantillon. Un courant est imposé entre les deux pointes extérieures, tandis que la tension est mesurée entre les pointes intérieures.

Nous avons utilisé un appareil 4-pointes de la marque JANDEL. Ce dernier est formé de deux constituants.

- Le premier (Test Unit RM3, Figure 26a) permet à la fois d'imposer un courant continu variant de 10 nA à 99 mA et de mesurer la tension (0.1-1500 mV en mode Low et 1  $\mu$ V-150 mV en mode High).
- Le second comporte la partie mécanique du 4-pointes (Figure 26b). Les 4 sondes sont en carbure de tungstène et ont un diamètre de 0.5 mm. Dans notre cas, les pointes sont toutes espacées de 1 mm.

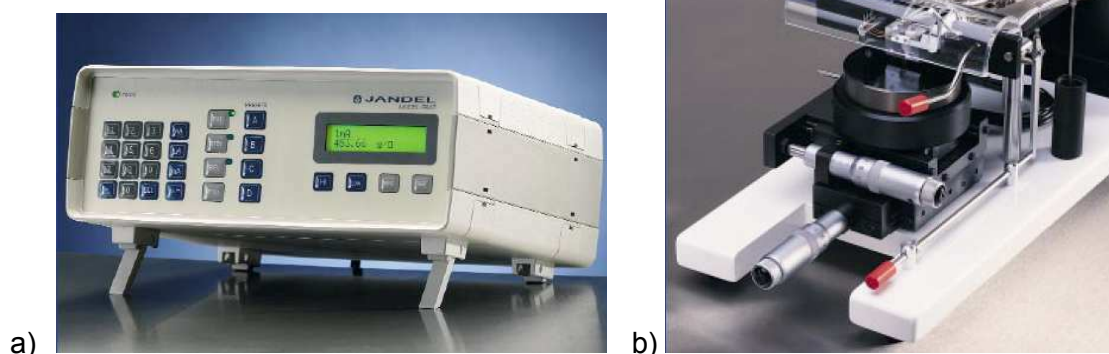


Figure 26 : Appareil 4-pointes Jandel

Pour obtenir la valeur de la résistance, différentes valeurs d'intensité sont appliquées et les valeurs de tension correspondantes sont enregistrées. La résistance surfacique  $R_S$  est donnée par l'Eq.13.

$$R_s = \frac{U}{I} \cdot C_1 \cdot C_2 \quad \text{Eq. 13}$$

Avec  $C_1$  et  $C_2$ , deux constantes qui dépendent de la géométrie de l'échantillon (Figure 27)

Cette relation est valable uniquement sur la gamme où l'évolution de  $U$  en fonction de  $I$  est linéaire. La conductivité peut ensuite être déterminée par l'Eq. 14 avec  $t$ , l'épaisseur de l'échantillon.

$$\rho = R_s \cdot t \quad \text{Eq. 14}$$

La Figure 27 donne les valeurs des constantes  $C_1$  et  $C_2$  pour  $t$  l'épaisseur et  $d$  le diamètre des échantillons. (Rappel :  $s$  correspond à l'écart entre chaque pointe : ici 1 mm)

$t/s$	$C_1$	$d/s$	$C_2$
0.3	1.0000	10	4.1712
0.4	0.9995	20	4.4364
0.5	0.9974	30	4.4892
0.6	0.9919	40	4.5080
0.7	0.9816	50	4.5167
0.8	0.9662	60	4.5215
0.9	0.9456	70	4.5244
1.0	0.9215	80	4.5262
1.2	0.8643	90	4.5275
1.4	0.8026	100	4.5284
1.6	0.7419	200	4.5314
1.8	0.6852		
2.0	0.6337		

Figure 27 : Facteurs correcteurs dépendant de la géométrie de l'échantillon

### b) *Mesure de résistance électrique en compression*

La conductivité électrique des échantillons sous pression a également été étudiée. Pour cela, le montage suivant a été utilisé (Figure 28).

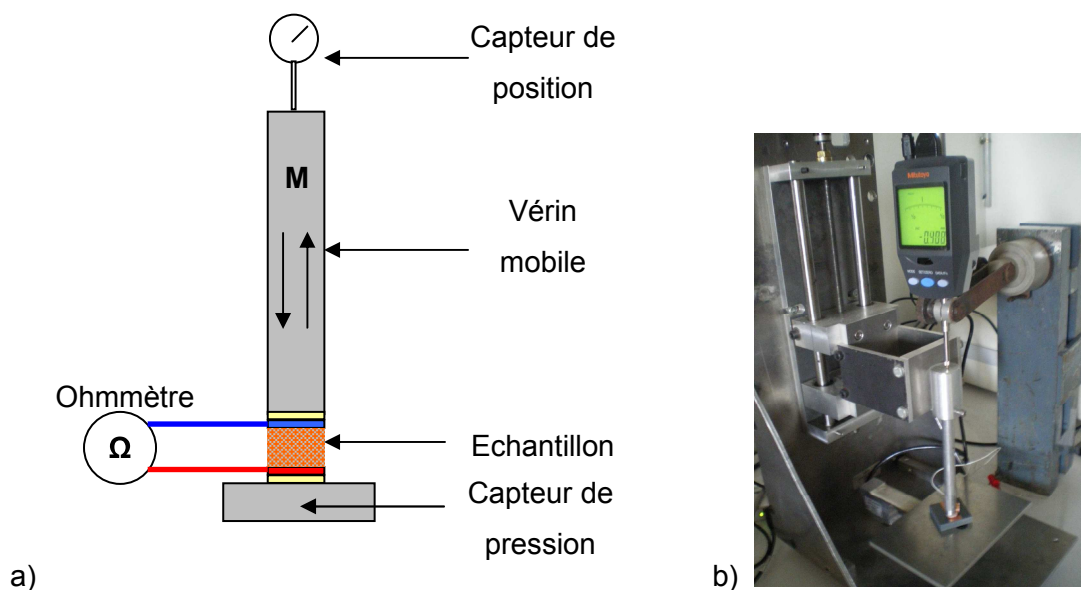


Figure 28 : a) Mesure de conductivité sous pression, b) Photographie du montage

Avec cette expérience, la mesure de la résistance dans l'épaisseur de l'échantillon a été réalisée. En parallèle, le capteur de position permet d'obtenir l'épaisseur du film. De même, la mesure de la pression est effectuée. Le capteur de pression peut mesurer un poids maximal de 6 kg. Ainsi, en fonction de la surface de l'échantillon, la pression associée peut être calculée. Le vérin mobile peut être asservi en pression (par l'intermédiaire du capteur de pression).

Le capteur de position provient de la société Mitutoyo. Il possède une gamme de mesure de 30 mm avec une précision de 1  $\mu\text{m}$ . La mesure de résistance a été effectuée grâce à un multimètre Fluke 45 ayant une précision de 0.01  $\Omega$ .

Un exécutable créé grâce au logiciel Labview permet, en outre, de piloter le vérin mobile et d'acquérir les valeurs fournies par le multimètre, le capteur de position et le capteur de pression.

## Bibliographie

- [1] P. Sarrazin, « Élaboration de matériaux composites organiques conducteurs et/ou luminescents à partir de fibres cellulosiques. », Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [2] T. Yamamoto et al., « Preparation of  $\pi$ -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the  $\pi$ -conjugated polymers », *Macromolecules*, vol. 25, n°. 4, p. 1214-1223, févr. 1992.
- [3] M. S. Bakshi et R. Sood, « Cationic surfactant-poly(amido amine) dendrimer interactions studied by Krafft temperature measurements », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 233, n°. 1-3, p. 203-210, févr. 2004.
- [4] M. S. Bakshi et R. Sood, « Interactions of cationic micelles and polyester hyperbranched dendrimers by estimating degree of micelle ionization from Krafft temperature measurements », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 237, n°. 1-3, p. 125-132, avr. 2004.
- [5] K. Landfester, « The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions », *Advanced Materials*, vol. 13, n°. 10, p. 765-768, 2001.
- [6] S. Desgouilles et al., « The Design of Nanoparticles Obtained by Solvent Evaporation: A Comprehensive Study », *Langmuir*, vol. 19, n°. 22, p. 9504-9510, oct. 2003.
- [7] K. Landfester et al., « Semiconducting Polymer Nanospheres in Aqueous Dispersion Prepared by a Miniemulsion Process », *Advanced Materials*, vol. 14, n°. 9, p. 651-655, 2002.
- [8] D. Guérin et D. Chaussy, « Calandrage des papiers - Paramètres de calandrage et propriétés des papiers », *Techniques de l'ingénieur*, 2009.
- [9] E. Tourette, « Étude mécanique et physico-chimique du contact rouleau - papier lors du calandrage », École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [10] H. Kipphan, *Handbook of Print Media: Technologies and Manufacturing Processes*, Har/Cdr. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2001.
- [11] « Zetasizer Nano User Manual ». mai 2008.
- [12] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*, 84<sup>e</sup> éd. CRC, 2003.
- [13] E. Karmazsin, « Thermoconductimétrie du solide », *Techniques de l'ingénieur*, 2001.





**Formulation et impression  
d'encres aqueuses à base  
de nanoparticules  
photoluminescentes**



## Table des matières

Introduction.....	106
I. Taille de particule des différentes dispersions.....	107
A. Paramètres gouvernant la taille des particules.....	107
1. Tensioactif.....	107
2. Ratio volumique Eau/CHCl <sub>3</sub> .....	109
B. Réalisation des dispersions photoluminescentes.....	111
II. Absorption UV-Visible des dispersions.....	113
III. Emission des dispersions photoluminescentes.....	115
A. Caractérisation du PFFO seul.....	115
B. Influence de la taille des particules.....	117
1. Résultats.....	117
2. Exploitation.....	118
3. Zoom sur le pic d'émission des motifs de fluorène.....	120
4. Zoom sur le pic d'émission des motifs de fluorénone.....	121
5. Ajout de CAB. [ ] <sub>PFFO</sub> = 9%.....	122
C. Influence de la concentration en PFFO.....	124
1. Zoom sur les 2 pics principaux d'émission.....	125
2. Ratio $I_E/I_F$ .....	126
D. Comparaison des différents échantillons en fonction du paramètre $\epsilon$ .....	127
1. $I_E/I_F$ .....	127
2. Vieillissement.....	128
3. Influence de la longueur d'onde d'excitation.....	130
IV. Spectres d'excitation.....	132
1. Spectres d'excitation pour l'émission à 413 nm.....	132
2. Spectres d'excitation pour l'émission à 538 nm.....	136
3. Comparaison des spectres d'excitation à 413 nm et à 538 nm.....	140
V. Tests d'impression.....	142
A. Impression.....	142

B.	Caractérisation des imprimés .....	143
1.	Microscopie à fluorescence .....	143
2.	MEB/FEG .....	145
C.	Emission des supports .....	146
1.	Emission du papier calque.....	146
2.	Emission des supports imprimés .....	148
VI.	Analyse colorimétrique .....	153
A.	Etude des encres liquides .....	154
B.	Etude des imprimés et comparaison avec les encres liquides .....	157
VII.	Indélébilité .....	159
	Conclusion .....	162
	Bibliographie .....	163

## Liste des Figures

Figure 1 : Influence de la concentration en tensioactif sur la taille moyenne des particules	108
Figure 2 : Influence du ratio V(EAU)/V(CHCl <sub>3</sub> ) sur la taille moyenne des particules	110
Figure 3 : a) Spectres d'absorbance des dispersions pour différents $[ ]_{\text{PFFO}}$ . Diamètre ~ 50nm	
b) Spectres d'absorbance des dispersions pour différents diamètres. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$	
c) Influence de la taille des particules ( $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ ) sur la longueur d'onde d'absorption maximale	114
Figure 4 : Spectres de photoluminescence du PFFO à l'état solide et solubilisé dans une solution diluée de CHCl <sub>3</sub> . Excitation à 366 nm.	116
Figure 5 : Influence de la taille des particules de PFFO sur le spectre de photoluminescence, $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ (excitation à 366 nm, spectres normalisés à 413 nm) et photographie des dispersions sous éclairage UV.	117
Figure 6 : Nombre de molécules de PFFO en fonction de la taille des particules et schéma représentatif de l'organisation possible des molécules à l'intérieur des nanoparticules.	119
Figure 7 : Spectres de photoluminescence (normalisés à 413 nm) de dispersions de nanoparticules de PFFO. Excitation à 366 nm. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$	120
Figure 8 : Spectres de photoluminescence (normalisés à 413 nm) de dispersions de nanoparticules de PFFO. Excitation à 366 nm. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$	121
Figure 9 : Valeur de la longueur d'onde pour l'intensité maximale du pic de la g-band en fonction de la taille des particules de PFFO. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$	121
Figure 10 : Influence de la taille des particules de PFFO sur le spectre de photoluminescence (excitation à 366 nm, spectres normalisés à 413 nm) et photo des dispersions sous éclairage UV. $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$	123
Figure 11 : Influence de la composition des particules de PFFO sur le spectre de photoluminescence (excitation à 366 nm, spectres normalisés à 413 nm) et photo des dispersions sous éclairage UV. Taille des particules ~ 50nm	124
Figure 12 : Valeur de la longueur d'onde pour l'intensité maximale du pic de la g-band en fonction de la composition des particules. Taille des particules ~50 nm	125
Figure 13 : Ratio I <sub>E</sub> /I <sub>F</sub> en fonction du ratio $[ ]_{\text{PFFO}}$ . Taille des particules ~ 50nm	126
Figure 14 : Evolution du ratio I <sub>E</sub> /I <sub>F</sub> en fonction du paramètre $\epsilon$	128
Figure 15 : Influence du vieillissement sur a) le spectre de photoluminescence d'une dispersion de particules de 50 nm. $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$ ; b) le ratio I <sub>E</sub> /I <sub>F</sub> pour les différentes dispersions	129

Figure 16 : Spectres d'émission d'une dispersion de PFFO ( $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille $\sim 50$ nm) après excitation à 330, 366, 400 et 450 nm.....	131
Figure 17 : Spectres d'excitation pour une émission à 413 nm pour différentes tailles de particules. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ .....	133
Figure 18 : Spectres d'excitations pour une émission à 413 nm pour différentes tailles de particules. $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$ .....	134
Figure 19 : Spectres d'excitations pour une émission à 413 nm pour différents $[ ]_{\text{PFFO}}$ , Taille des particules $\sim 50$ nm.....	135
Figure 20 : Déconvolution du spectre d'excitation à 413 nm en gaussiennes. a) $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$ , Taille des particules $\sim 5$ nm ; b) $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille des particules $\sim 500$ nm .....	135
Figure 21 : Spectres d'excitation pour une émission à 538 nm pour différentes tailles de particules. a) $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ ; b) $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$ .....	136
Figure 22 : Déconvolution du spectre d'excitation à 538 nm en gaussiennes. a) $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$ , Taille des particules $\sim 5$ nm ; b) $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille des particules $\sim 500$ nm. ....	137
Figure 23 : Intensité de l'intensité de la quatrième gaussienne des spectres d'excitation à 538 nm en fonction de la taille des particules et du ratio $[ ]_{\text{PFFO}}$ .....	137
Figure 24 : Spectres d'excitations pour une émission à 538 nm pour différents ratios de PFFO. Taille des particules $\sim 50$ nm.....	138
Figure 25 : Déconvolution du spectre d'excitation à 538 nm en gaussiennes, Taille des particules $\sim 50$ nm a) $[ ]_{\text{PFFO}}=0.6\%$ ; b) $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ .....	139
Figure 26 : Evolution de l'intensité de la quatrième gaussienne des spectres d'excitation à 538 nm en fonction du ratio $[ ]_{\text{PFFO}}$ . Taille des particules $\sim 50$ nm.....	139
Figure 27 : Evolution du ratio $\Delta$ en fonction a) de la taille des particules ; b) du ratio $[ ]_{\text{PFFO}}$ pour une taille de 50 nm.....	141
Figure 28 : Evolution du paramètre $\Delta$ en fonction du paramètre $\varepsilon$ .....	141
Figure 29 : Photographie sous lampe UV d'impressions photoluminescentes. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille $\sim 500$ nm. De 1 à 4 impressions successives ont été réalisées. ....	143
Figure 30 : Images au microscope à fluorescence. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille des particules $\sim 500$ nm, Anilox $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ a) 1 passage, b) 2 passages, c) 3 passages, d) 4 passages.....	144
Figure 31 : Mise en évidence d'inhomogénéités d'impression. $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille des particules $\sim 50$ nm, Anilox $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ , 1 passage.....	144
Figure 32 : Images FEG $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Anilox $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ a) Taille des particules $\sim 50$ nm, b) Taille des particules $\sim 500$ nm .....	145
Figure 33 : Coupe MEB d'un imprimé. $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$ , Taille des particules $\sim 50$ nm, Anilox $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ , 4 passages.....	146
Figure 34 : Spectres d'émission des supports imprimés avec l'encre « non-émissive ». ....	147

Figure 35 : Atténuation de l'émission du calque en fonction du volume de l'anilox et du nombre d'impressions.....	147
Figure 36 : Spectre d'absorbance du liant.....	148
Figure 37 : Spectres d'émission des supports imprimés pour une excitation à 366 nm. [ ] <sub>PFFO</sub> =100%, Taille des particules ~ 500 nm .....	149
Figure 38 : Evolution de $I_M$ selon la quantité de PFFO présente sur le support pour différentes tailles de particules et différentes valeurs de [ ] <sub>PFFO</sub> . .....	151
Figure 39 : Evolution de $I_E$ selon la quantité de PFFO présente sur le support pour différentes tailles de particules et différentes valeurs de [ ] <sub>PFFO</sub> .....	151
Figure 40 : Evolution de $I_T$ selon la quantité de PFFO présente sur le support pour différentes tailles de particules et différentes valeurs de [ ] <sub>PFFO</sub> .....	152
Figure 41 : a) Fonctions colorimétriques [35], b) Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ [36] .....	154
Figure 42 : a) Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Influence de la taille des particules ; b) Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Influence du ratio [ ] <sub>PFFO</sub> – Taille des particules ~ 50 nm .....	155
Figure 43 : Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Taille de particules variant de 5 à 500 nm – [ ] <sub>PFFO</sub> variant de 0.6% à 100% .....	156
Figure 44 : Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Comparaison entre les encres à l'état liquide et les supports imprimés par ces mêmes encres .....	158



## Introduction

Des encres basées sur des solutions de particules photoluminescentes en phase aqueuse ont été préparées en combinant les procédés de miniémulsification [1] et d'évaporation de solvants organiques [2]. Ces méthodes ont déjà été utilisées avec succès pour la fabrication de nanoparticules de polymères organiques semiconducteurs [3]. Le but de cette étude est de formuler des encres photoluminescentes pouvant être utilisées dans des domaines tels que la sécurité des billets ou passeports.

Dans le cadre de notre étude, un polymère photoluminescent organique dérivé du polyfluorène a été utilisé : le 2,7-poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) (PFFO). Les dérivés à base de polyfluorène sont très largement utilisés dans le monde industriel ou universitaire, en raison de leurs hauts rendements de luminescence, ainsi que leur facilité de solubilisation dans des solvants courants tels que le chloroforme ou le toluène.

L'ajout d'un polymère dérivé de cellulose (acétate butyrate de cellulose (CAB) ; ( $M_n \sim 70,000$ ) au sein des particules de PFFO a été effectué, afin de diminuer la quantité de polymère actif et donc le coût. Des dispersions stables de nanoparticules de PFFO et de mélanges PFFO/CAB avec une taille de particules variant entre 5 et 500 nm ont été obtenues avec l'utilisation d'un tensioactif cationique (hexadecyltriméthylammonium bromide).

L'objectif de cette étude s'est tout d'abord porté sur l'étude des propriétés d'émission des encres à l'état liquide. L'influence de la composition et de la taille des particules sur la sélectivité de la couleur émise lors d'une excitation a pu être examinée. Les encres ont ensuite été imprimées et la couleur d'émission des supports imprimés a alors été examinée et comparée avec les encres à l'état liquide. Pour finir, un examen de l'indélébilité de l'encre sur les supports a été réalisé.

## I. Taille de particule des différentes dispersions

### A. Paramètres gouvernant la taille des particules

Précédemment, un procédé d'obtention de dispersions aqueuses de nanoparticules de polymère a été présenté. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'influence de divers paramètres sur la taille finale des particules obtenues. Dans cette section, les nanoparticules ont été réalisées à base de CAB. Les résultats obtenus serviront par la suite pour obtenir des particules ayant les tailles souhaitées.

La mesure de taille des différentes dispersions a été réalisée à l'aide d'un appareil à diffusion dynamique de la lumière (Malvern, Zetasizer NanoZS). Trois mesures ont été réalisées et la valeur moyenne correspondante a été enregistrée. L'erreur moyenne est inférieure à 5 nm.

#### 1. Tensioactif

Dans cette partie, la taille des particules de CAB a été examinée en fonction de l'influence de la concentration d'un tensioactif cationique, l'hexadécyltriméthylammonium bromide (HTAB), ayant une concentration micellaire critique (CMC) égale à  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Paramètres fixés :

- Volume (Eau+HTAB) : 5 mL. Concentration variable en tensioactif
- Volume (Chloroforme+CAB) : 1 mL. Concentration :  $15 \text{ g.L}^{-1}$
- Sonification : Canon à US (Branson Sonifier), 2 minutes à 10% (20 W)

Lors de la miniémulsification, les gouttes sont obtenues grâce à une compétition entre les phénomènes de fusion et de fission [4]. En effet, la sonification tend à rompre les gouttes en gouttelettes toujours plus petites. A l'opposé, chaque phase cherche à minimiser son énergie libre [5]. Cela se traduit par des regroupements de gouttelettes afin de diminuer l'aire interfaciale entre les deux phases.

Les molécules de tensioactifs, en se plaçant à l'interface entre les deux phases, interviennent de deux manières : elles favorisent la rupture des gouttes grâce à la faible tension de surface de la phase dispersée et stabilisent les gouttes formées en limitant la coalescence [6]. La Figure 1 présente l'évolution de la taille moyenne des particules de CAB en fonction de la concentration initiale en HTAB dans la phase aqueuse.

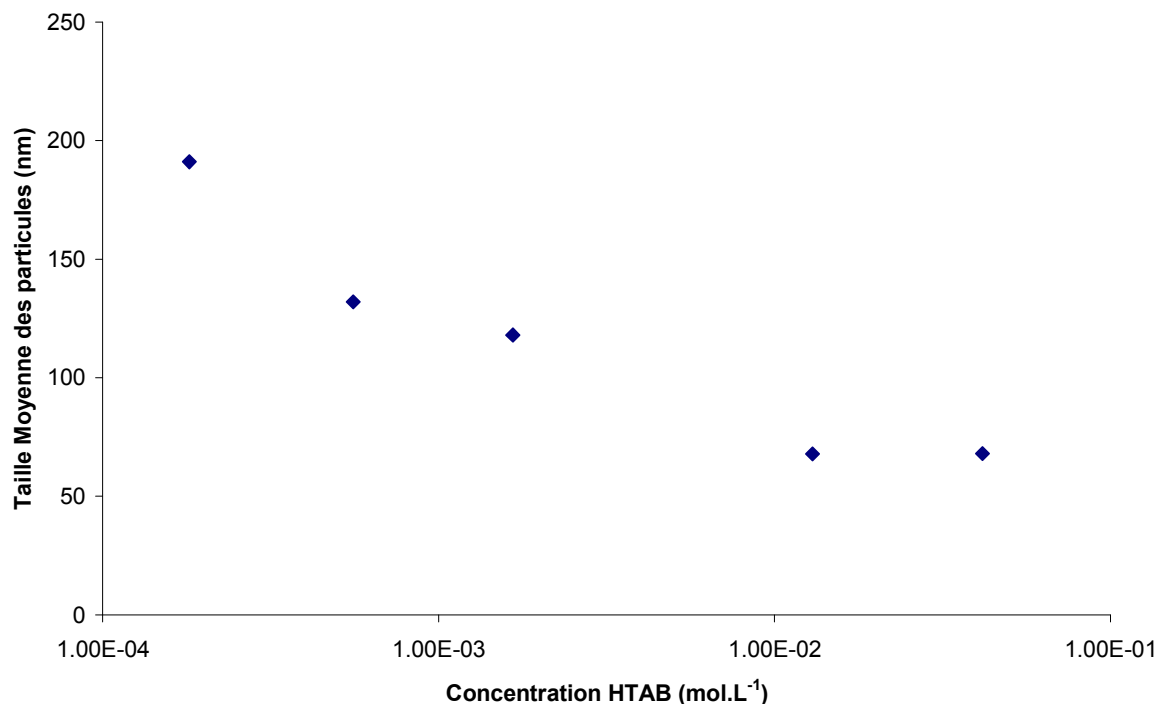


Figure 1 : Influence de la concentration en tensioactif sur la taille moyenne des particules

Pour une concentration en tensioactif allant de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , les particules ont une taille moyenne variant entre 190 et 68 nm. Pour rappel, la concentration micellaire critique de ce tensioactif est égale à  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour des concentrations plus fortes en tensioactif (ici supérieure ou égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), une taille de particule tendant vers une valeur limite de l'ordre de 68 nm est obtenue. A ces concentrations, le tensioactif est en excès dans la solution et l'aire interfaciale est totalement couverte [7].

Dès que la concentration diminue en dessous de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , il n'y a plus assez de molécules pour couvrir l'aire interfaciale des gouttelettes. Il y a alors coalescence des gouttes et ces dernières grossissent jusqu'à ce que l'aire interfaciale soit à nouveau totalement couverte. Landfester *et al.* ont également montré que l'aire surfaciale couverte par une molécule de tensioactif augmente avec la taille des particules [8]. Cela signifie que plus la taille des particules est faible, plus la quantité de tensioactif par unité d'aire interfaciale doit être importante pour garantir la stabilité de la dispersion.

Des mesures, non présentées ici, avec d'autres tensioactifs cationiques (TTAB, DTAB) ou anioniques (SDS) ont été réalisées et les mêmes conclusions ont été obtenues. Des résultats analogues ont été constatés par Bechtold *et al.* [9]. Ce dernier a étudié en

particulier des surfactants cationiques tels que le cetyltrimethyl ammonium bromide ou le cetyltrimethyl ammonium tartrate et des surfactants non-ioniques (dérivés de polyethyleneoxide-hexadecylether). Les différences de taille de gouttes constatées selon le tensioactif utilisé peuvent être dues à la faible efficacité de la stabilisation stérique par rapport à la stabilisation électrostatique et le fait que la stabilisation stérique repose sur une couverture plus dense des gouttes par les molécules de tensioactifs pour être efficace [10].

Grâce à ces résultats, nous choisissons par la suite une concentration en HTAB égale à 10 fois la CMC ( $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cette valeur correspond à la concentration minimale en HTAB nécessaire à l'obtention d'une taille minimale de particule.

## 2. Ratio volumique Eau/ $\text{CHCl}_3$

Un autre paramètre important est le ratio des volumes respectifs des deux phases non miscibles de l'émulsion. L'objectif est toujours d'examiner l'influence de ce ratio sur la taille finale des particules.

Paramètres fixés :

- Eau+HTAB. Concentration 10 CMC
- Chloroforme+CAB. Concentration :  $15 \text{ g.L}^{-1}$
- Sonification : Canon à US (Branson Sonifier), 2 minutes à 10% (20 W)

La Figure 2 présente l'évolution de la taille moyenne des particules de CAB pour différents ratios  $V(\text{EAU})/V(\text{CHCl}_3)$  ; le volume initial de la solution restant égal à 6 mL.

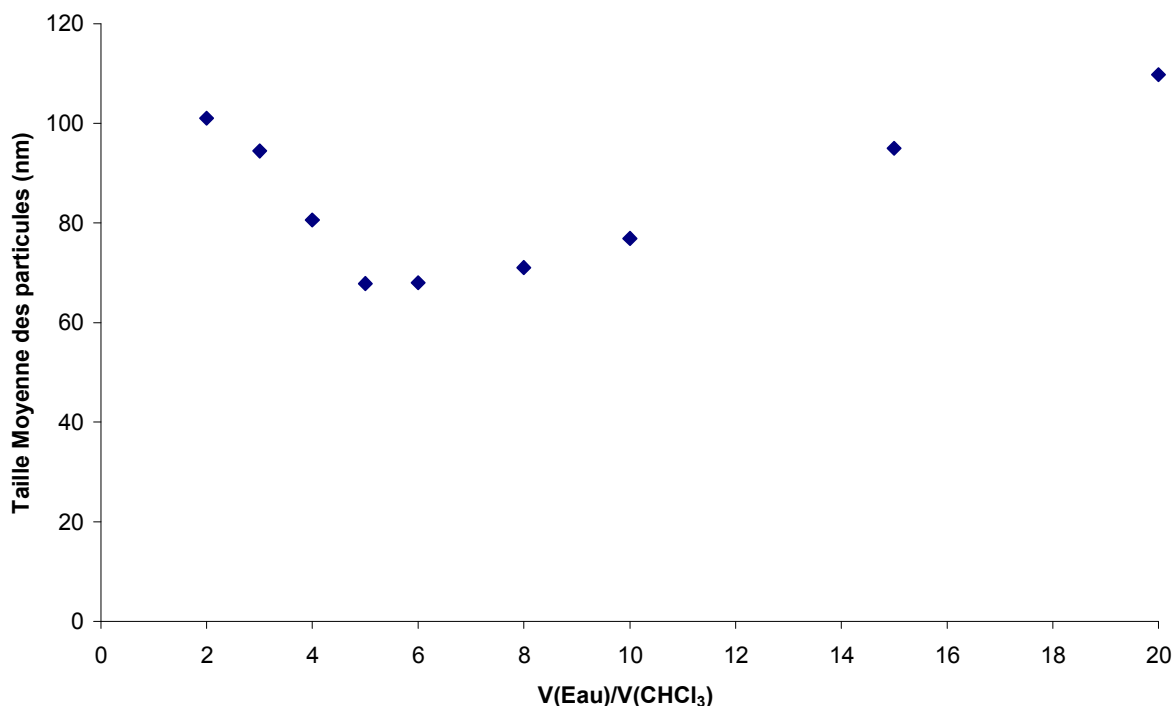


Figure 2 : Influence du ratio V(EAU)/V(CHCl<sub>3</sub>) sur la taille moyenne des particules

Le ratio des volumes varie entre 2 et 20 et entraîne des tailles de particules variant entre 68 et 110 nm. Des ratios inférieurs à 3 et supérieurs à 18 permettent d'obtenir des tailles de particules supérieures à 100 nm.

Le ratio  $V(\text{EAU})/V(\text{CHCl}_3) = 5$  entraîne une taille moyenne de particules minimale de l'ordre de 68 nm. Il s'agit du ratio optimal pour avoir une taille de particule minimale.

Si ce ratio diminue, cela signifie que le volume de la phase aqueuse diminue tandis que celui du chloroforme augmente. Cela entraîne donc une diminution de la quantité totale de tensioactif et aussi une augmentation de l'aire interfaciale pour une taille donnée. Il y a alors une insuffisance de tensioactif pour stabiliser les gouttes ce qui entraîne une coalescence de ces dernières jusqu'à ce que l'aire soit à nouveau totalement couverte. Cela explique donc le fait que plus le ratio diminue, plus la taille des particules augmente.

Dans le cas inverse, si le ratio augmente, le volume de la phase aqueuse augmente tandis que celui de chloroforme diminue. Dans ce cas, l'aire interfaciale ne varie pas, tandis que la concentration en tensioactif augmente : il n'y a donc aucun problème de stabilisation des particules. Pourtant, la taille des particules augmente.

L'augmentation de la taille des particules est due à un autre phénomène. En effet, le tensioactif, étant soluble dans l'eau et le chloroforme, il se partage entre ces deux phases. Il

existe un ratio  $k_P$  qui correspond au partitionnement du tensioactif dans les deux phases liquides.

$$k_P = \frac{C_{\text{Chloroforme}}}{C_{\text{Eau}}} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec  $C_{\text{Chloroforme}}$  la concentration en tensioactif dans le chloroforme et  $C_{\text{Eau}}$  la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse.

Ravera *et al.* ont présenté une méthode expérimentale permettant de déterminer ce coefficient de partitionnement [11]. Cette technique a été utilisée en particulier par Sarrazin *et al.* pour déterminer le partitionnement d'un tensioactif cationique (TTAB) lors de l'obtention de nanoparticules par le procédé de miniémulsification-évaporation de solvant [7]. Dans cette publication, il a, en outre, été montré qu'une partie du tensioactif présent dans le chloroforme lors de l'émulsion restait coincée à l'intérieur des particules de polymères, lors de la phase d'évaporation. Dans notre cas, il s'agit du même phénomène. En effet, comme la concentration totale en tensioactif augmente, celle dans le chloroforme augmente aussi ; d'où l'augmentation de la taille finale des particules (les particules sont constituées de CAB et de HTAB, stabilisées par des molécules de HTAB).

Par la suite le ratio  $V(\text{EAU})/V(\text{CHCl}_3)$  a été fixé égal à 5 pour avoir une taille de particule minimale.

## B. Réalisation des dispersions photoluminescentes

Les différents tests détaillés précédemment ont permis d'obtenir différentes tailles de particules. Dans cette partie, nous nous sommes servis de ces résultats pour formuler des dispersions de particules à base de PFFO et de CAB. D'autres paramètres ont été modifiés : la concentration en polymère dans le chloroforme, les conditions de dispersion, ainsi que le ratio  $[ ]_{\text{PFFO}}$ . Le but premier d'ajouter du CAB dans les particules était simplement de diminuer la quantité de polymère actif et donc le coût. Les différents appareils ont été présentés dans le chapitre « Matériels et Méthodes », tandis que le ratio  $[ ]_{\text{PFFO}}$  est défini par :

$$[ ]_{\text{PFFO}} = \frac{M_{\text{PFFO}}}{M_{\text{PFFO}} + M_{\text{CAB}}} \quad \text{Eq. 2}$$

, avec  $M_{\text{PFFO}}$  et  $M_{\text{CAB}}$ , les masses respectives de chaque constituant

Le Tableau 1 synthétise les résultats obtenus en fonction de ces paramètres.

<b>Concentration originale de polymère dans le <math>CHCl_3</math> (<math>g.L^{-1}</math>)</b>	<b><math>[ ]_{PFFO}</math> (%)</b>	<b>Appareil émulsificateur</b>	<b>Temps d'émulsification (min)</b>	<b>Taille moyenne des particules (nm)</b>
15	0.6	Branson Sonifier 250	2	47
15	1	Branson Sonifier 250	2	47
15	3	Branson Sonifier 250	2	46
15	6	Branson Sonifier 250	2	50
15	9	Branson Sonifier 250	2	45
15	15	Branson Sonifier 250	2	44
15	25	Branson Sonifier 250	2	46
15	35	Branson Sonifier 250	2	44
15	50	Branson Sonifier 250	2	48
15	100	Branson Sonifier 250	2	50
15	9	Bransonic 2510E-MT	45	149
15	100	Bransonic 2510E-MT	45	144
15	9	Dispermat CV	20	513
15	100	Dispermat CV	20	460
0.7	9	Branson Sonifier 250	2	5.1
0.7	100	Branson Sonifier 250	2	4.8

Tableau 1 : Taille des particules des dispersions préparées à l'aide de différents appareils émulsifieurs.

L'utilisation de différents appareils émulsificateurs et de différentes concentrations initiales en polymère (dans le chloroforme) a permis d'obtenir 4 gammes de taille de particules : 5, 50, 150 et 500 nm (Tableau 1). Pour une concentration originale du polymère dans le chloroforme fixée ( $15 g.L^{-1}$ ), les particules les plus petites (50 nm) sont obtenues en utilisant le canon à ultrason. Les particules de taille supérieure sont obtenues avec la cuve à ultrason (150 nm) et le dispermat (500 nm).

Si l'on compare les deux appareils à ultrasons, on voit tout d'abord que la fréquence d'utilisation est sensiblement la même (respectivement 20 kHz et 42 kHz) et suffisamment haute pour permettre le phénomène de cavitation, nécessaire à la fission des gouttes. La grande différence vient de la densité de puissance utilisée. Pour le canon, 20 W sont utilisés pour une solution de 6mL ( $\sim 3.3 MW/m^3$ ). Pour la cuve, les 100 W sont utilisés pour les 6 mL

de dispersion, mais aussi pour les 2 litres d'eau présents dans la cuve ( $\sim 0.05 \text{ MW/m}^3$ ). Plus cette densité de puissance est forte, plus il sera possible d'obtenir des particules de petite taille [12] (à condition que l'émulsion obtenue reste stable). Les temps d'émulsification (2 min pour l'appareil Branson, 45 min pour le Bransonic et 15 min pour le Dispermat) ont été suffisamment longs afin d'obtenir une polydispersité des particules minimale.

Dans le cas du disperseur mécanique, il est connu que ces émulsifieurs créent des gouttes de tailles supérieures à celles créées par les appareils à ultrasons [13]. La concentration importante en tensioactif permet ensuite de stabiliser durablement les particules qui ont été formées [14].

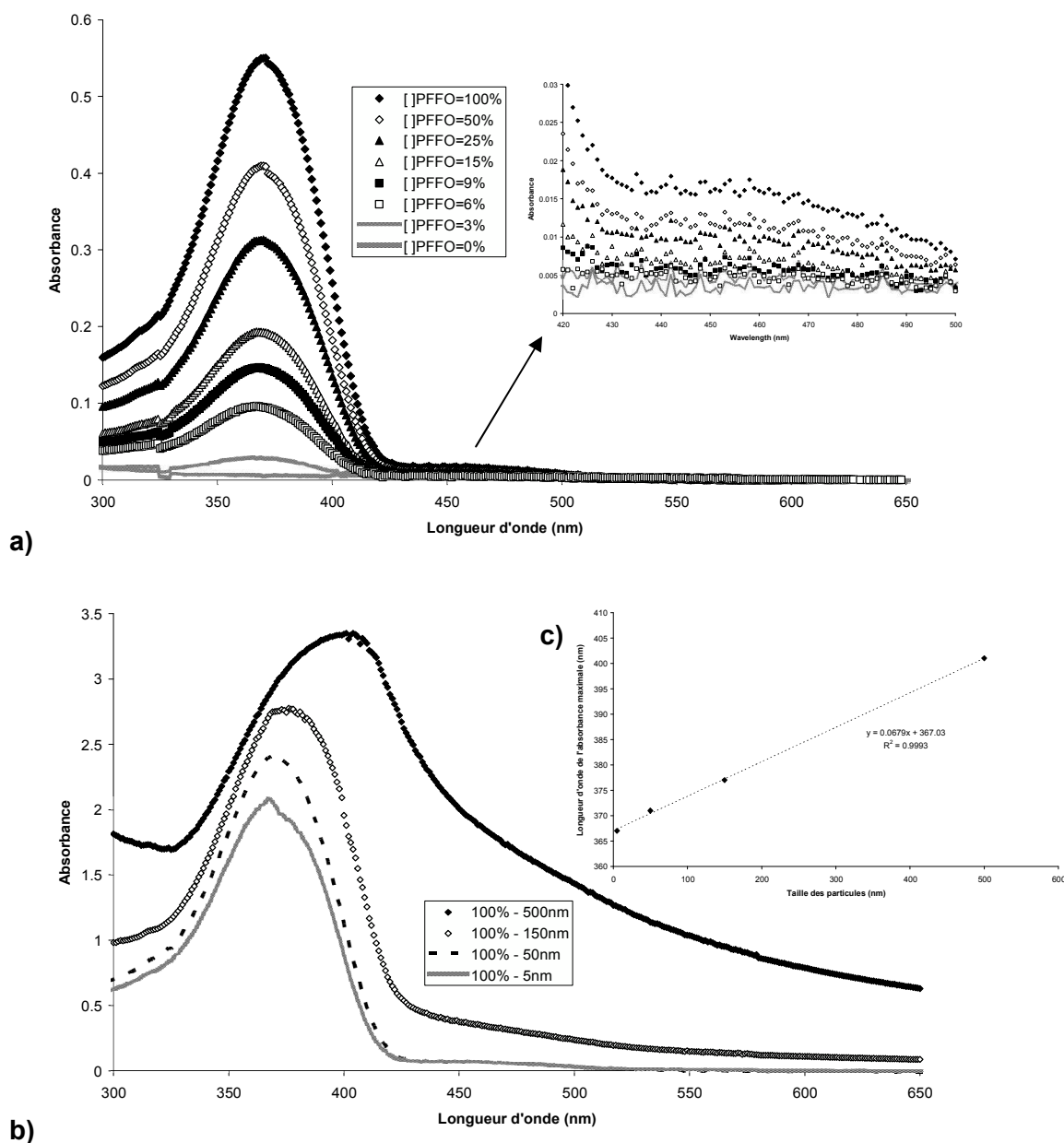
L'émulsification entre le mélange polymère/chloroforme et la solution aqueuse de tensioactif en utilisant le Branson Sonifier 250 donne des gouttelettes ayant une taille variant de 100 à 400 nm [15]. La chute de la taille des particules de 50 à 5 nm est obtenue en diminuant la concentration de polymère dans le chloroforme de 15 à  $0.7 \text{ g.L}^{-1}$ . Cette diminution correspond à une réduction de la masse de polymère (et donc du volume) après l'évaporation du chloroforme.

Par la suite, les échantillons seront désignés par leur valeur  $[ ]_{\text{PFFO}}$ , ainsi que par leur taille moyenne de particule. Par exemple : « 9% - 50nm » signifiera que  $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$  et que le rayon moyen des particules est égal à 50nm.

## II. Absorption UV-Visible des dispersions

Les mesures de spectroscopie à fluorescence sont couramment effectuées pour une excitation ayant une longueur d'onde égale à l'absorption maximale des échantillons (cela permet d'avoir une émission maximale). Dans ce but, des mesures d'absorbance UV-Visible ont été effectuées sur les différentes dispersions. La Figure 3a présente l'influence de la composition des particules pour un diamètre donné (ici 50 nm) tandis que la Figure 3b étudie l'influence de la taille des particules sur les spectres d'absorption des différentes dispersions. Dans ce cas, l'évolution de la longueur d'onde d'absorption maximale en fonction de la taille des particules a été examinée. Les différentes dispersions ont été diluées de différentes manières afin d'éviter une saturation de l'appareil ; l'objectif étant le positionnement des pics et non pas leur intensité.





**Figure 3 :** a) Spectres d'absorbance des dispersions pour différents [ ]<sub>PFFO</sub>. Diamètre ~ 50nm  
 b) Spectres d'absorbance des dispersions pour différents diamètres. [ ]<sub>PFFO</sub>=100%  
 c) Influence de la taille des particules ([ ]<sub>PFFO</sub>=100%) sur la longueur d'onde d'absorption maximale

Quelle que soit la solution, un pic d'absorption principal se situe vers 366 nm. Ce pic est dû à la contribution des motifs de fluorène des chaînes de PFFO. En effet, le CAB a un pic d'absorbance vers 200 nm (non montré sur les graphes), tandis que la fluorénone présente un pic d'absorption vers 455 nm [16].

La Figure 3a montre que la composition des particules n'a pas d'influence notable sur le pic d'absorption principal (366 nm). Par contre, la Figure 3b montre que le pic d'absorption

se décale vers les longueurs d'onde plus importantes lorsque la taille des particules augmente. Cette évolution est linéaire sur la gamme de mesures.

Il a également été constaté que l'absorbance dans la gamme 450-500 nm (absorbance des motifs de fluorénone) est plus importante lorsque la taille des particules augmente. L'augmentation de la queue d'absorbance est probablement liée à la forte diffusion due à la taille des particules considérées.

De même, cette absorbance augmente avec le ratio  $[ ]_{\text{PFFO}}$  (zoom de la Figure 3a).

Pour les mesures de photoluminescences, on se place généralement à la longueur d'onde à laquelle l'absorption est maximale. Il a été fait le choix de fixer cette valeur à 366 nm.

### **III. Emission des dispersions photoluminescentes**

L'étude de la fluorescence des dispersions va maintenant être présentée. L'objectif est d'étudier la couleur émise lors d'une excitation ultraviolette. La technique de mesure a été présentée dans le chapitre « Matériels et Méthodes ». Dans cette première partie, l'excitation a été fixée à 366 nm et les spectres d'émission correspondant ont été relevés.

#### **A. Caractérisation du PFFO seul**

Avant de comparer les propriétés d'émission de nos différentes dispersions de nanoparticules, des mesures ont été réalisées sur le polymère photoluminescent à l'état solide et à l'état liquide (solubilisé dans un solvant, ici du chloroforme). La Figure 4 présente les spectres de photoluminescence pour les deux échantillons pour une excitation à 366 nm.

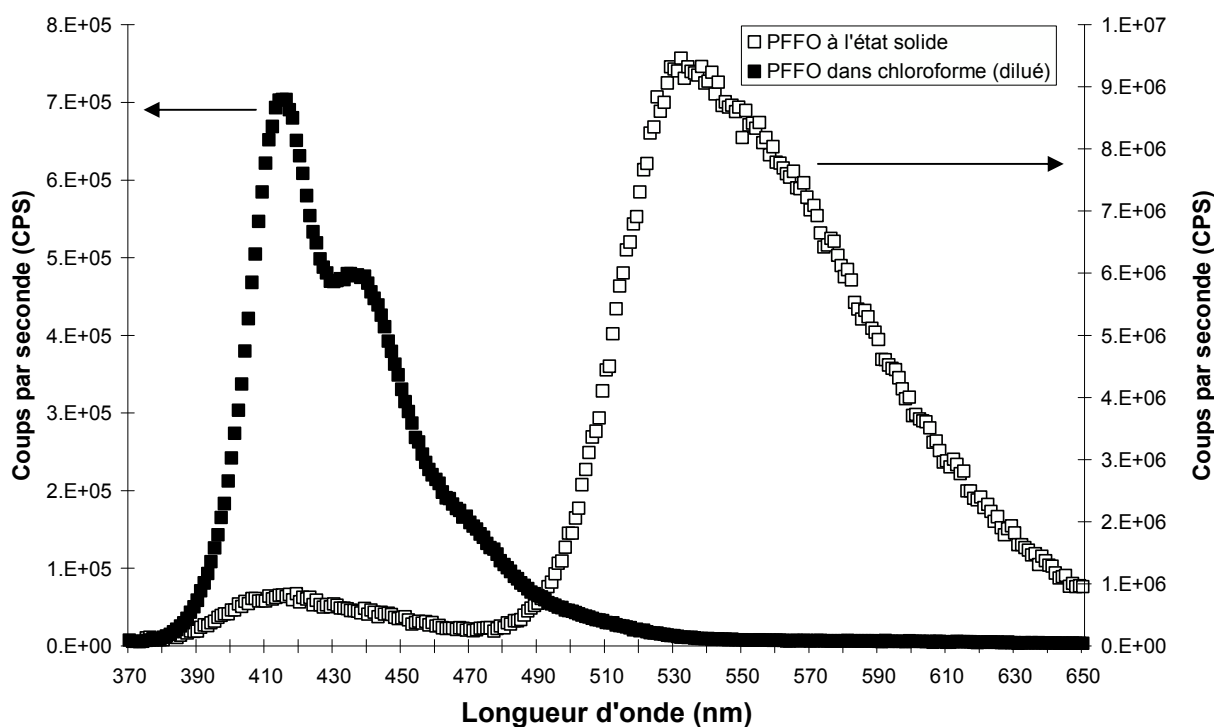


Figure 4 : Spectres de photoluminescence du PFFO à l'état solide et solubilisé dans une solution diluée de  $\text{CHCl}_3$ . Excitation à 366 nm.

Le PFFO solubilisé dans le chloroforme (solution diluée) exhibe un pic principal à 413 nm. Ce spectre correspond à la structure bien connue des homopolymères poly(alkylfluorene) [17,18]. En effet, trois pics peuvent être observés à 413, 448 et 472 nm (ce dernier est plus difficile à voir) et correspondent aux transitions des singlets interchaînes 0-0, 0-1 et 0-2 ; la transition 0-0 étant la plus intense [19]. Un second pic à environ 535 nm peut, dans certains cas, être observé si la concentration en polymère dans le solvant est suffisamment importante [20]. Dans ce cas, même si le PFFO est solubilisé dans le solvant, des agrégats ( $\pi$ -stacking des motifs de fluorenone) peuvent se former et une émission de basse énergie peut alors être occasionnée. L'utilisation d'un solvant tel que le chloroforme entraîne souvent une détection encore plus faible de cette bande à cause de sa polarité [21].

Le spectre de luminescence du PFFO à l'état solide est différent. Il présente principalement une émission dans le jaune vers 535 nm, attribuée aux excimères de fluorenone [22]. Dans ce cas, l'émission bleue initiale du PFFO est noyée par rapport à ce nouveau pic de couleur jaune. Ce résultat est dû au phénomène de  $\pi$ -stacking qui peut se produire entre les motifs de fluorenone lorsque la concentration en polymère est suffisamment importante. A l'état solide, les molécules sont encore plus proches les unes des autres et les agrégations sont donc en plus grand nombre (d'où l'augmentation de la bande par rapport à l'émission du polyfluorène « standard »).

## B. Influence de la taille des particules

### 1. Résultats

Au cours de l'étude des dispersions de nanoparticules de PFFO, différents paramètres ont été analysés. Lorsque l'on parle de nanoparticules, la première variable à étudier est la taille des particules. En effet, lorsque l'on est à ces gammes de tailles, l'influence de la surface des particules (par rapport au cœur de la particule) devient non négligeable et des variations de comportement importantes peuvent alors se produire.

L'objectif initial est de voir si l'émission des nanoparticules de PFFO se rapproche de celle du PFFO à l'état solide ou à l'état solubilisé. Par la suite, l'importance relative des deux pics d'émission (bleu et jaune) pourra être notée et évaluée selon la taille des nanoparticules. Tous les résultats ont donc été normalisés par la valeur d'émission à 413 nm (longueur d'onde correspondant à la transition 0-0 du pic bleu) sur l'ensemble du spectre. La Figure 5 présente les résultats obtenus avec le spectromètre pour une excitation à 366 nm ainsi qu'une photographie des échantillons éclairés sous lampe UV.

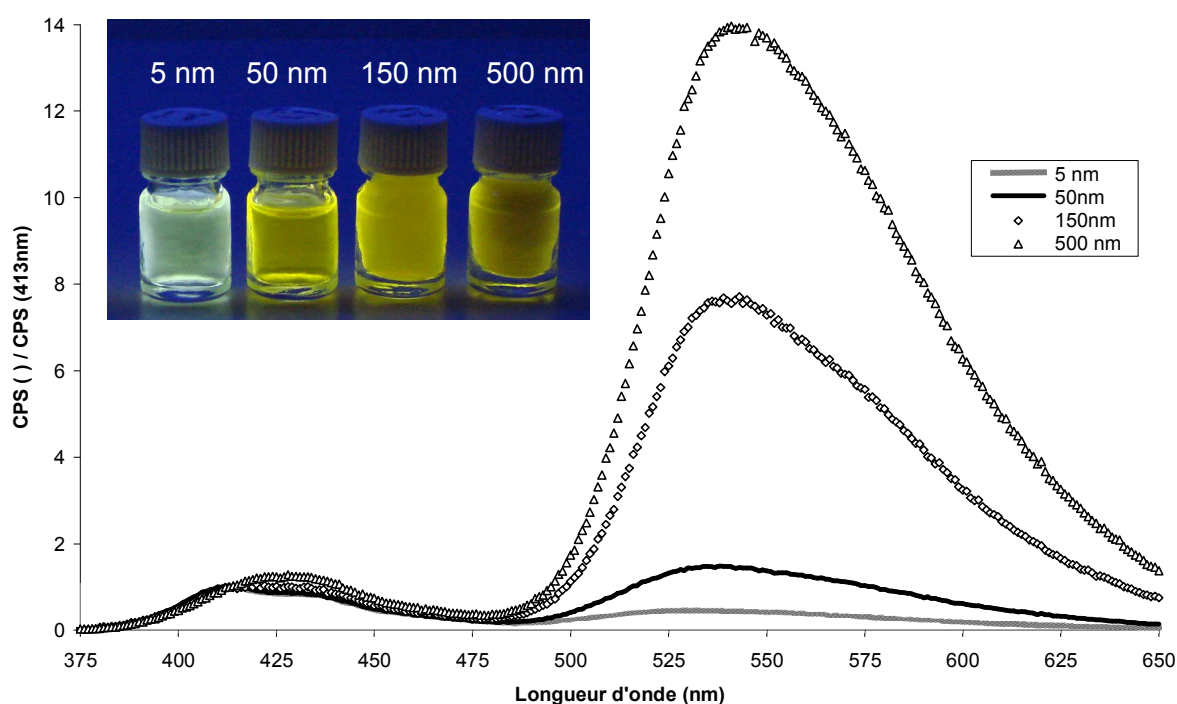


Figure 5 : Influence de la taille des particules de PFFO sur le spectre de photoluminescence, [ $\text{PFFO}$ ]=100% (excitation à 366 nm, spectres normalisés à 413 nm) et photographie des dispersions sous éclairage UV.

Les résultats présentés sur la figure précédente montrent tout d'abord que les deux zones d'émission (bleue et jaune) sont présentes quelle que soit la taille des nanoparticules.

De plus, plus la taille moyenne des particules augmente, plus l'émission des excimères est importante. En faisant varier la taille des particules, deux cas limites sont constatés.

Pour les tailles de particules de PFFO importantes (500 nm), le spectre de photoluminescence se rapproche de celui obtenu pour le PFFO à l'état solide (Figure 4) et révèle la présence d'interaction interchaînes fortes et la formation d'excimères (émission jaune)

Pour les tailles de particules de PFFO faibles (5 nm), le spectre de photoluminescence se rapproche de celui obtenu avec le PFFO dissous dans le chloroforme (Figure 4). Il n'y a presque pas de formation d'excimères, l'émission est principalement due aux motifs de fluorène et l'émission correspondante se situe dans la région spectrale du bleu.

L'augmentation progressive de l'intensité relative de l'émission de l'excimère, lorsque la taille des particules augmente de 5 à 500 nm, est associée à la formation d'excimères entre les motifs de fluorénone présents dans le PFFO.

## 2. Exploitation

En considérant que les particules sont de forme sphérique, la taille moyenne des particules et la masse molaire du PFFO permettent d'estimer le nombre  $N$  de molécules de PFFO confinées à l'intérieur des nanoparticules.

$$N = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{N_A \cdot \rho}{M_w}$$

avec  $r$  étant le rayon de la particule,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $M_w$  la masse molaire du PFFO (15 kg.mol<sup>-1</sup>) et  $\rho$  sa masse volumique (égale à 900 kg.m<sup>-3</sup>).

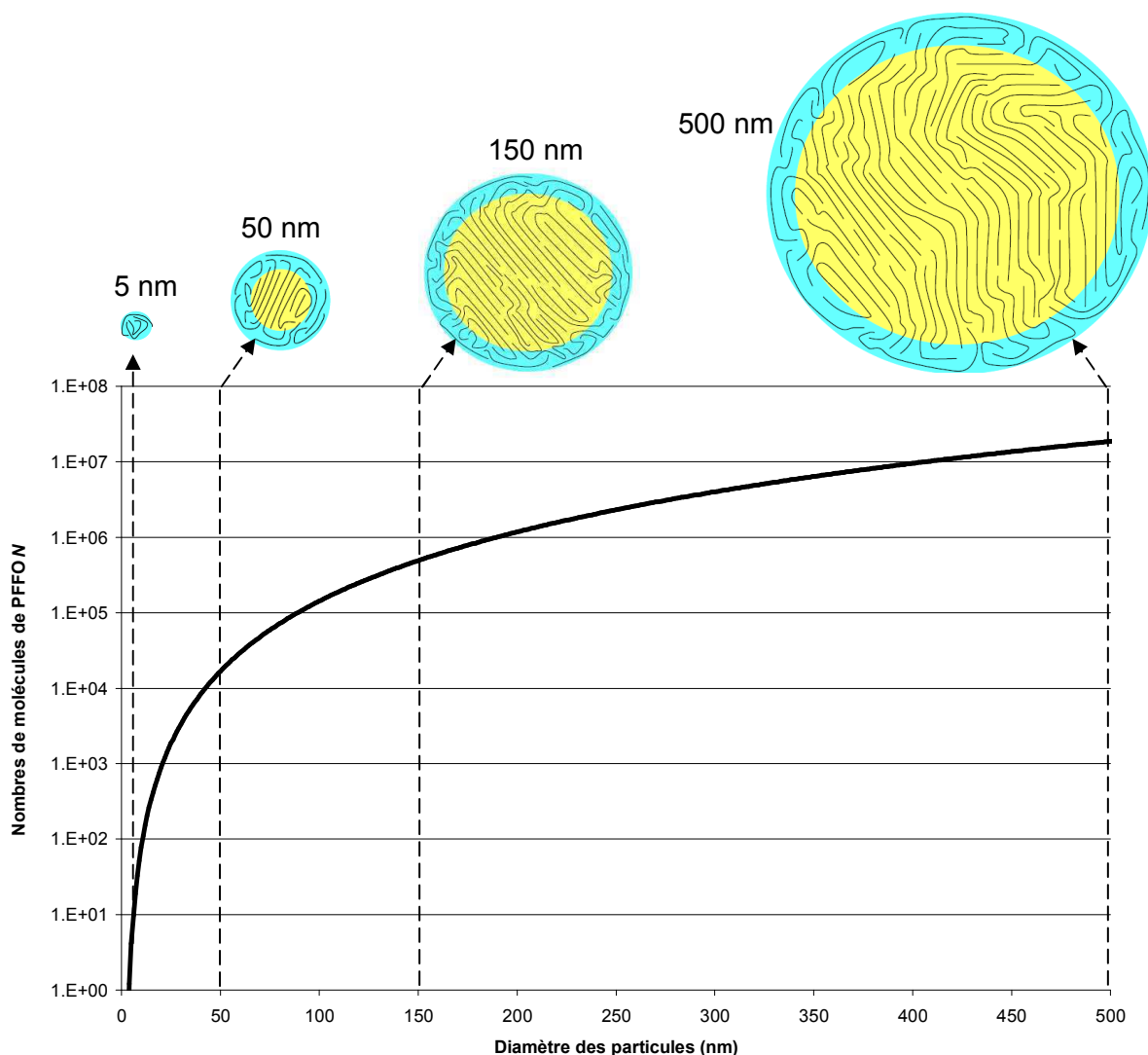


Figure 6 : Nombre de molécules de PFFO en fonction de la taille des particules et schéma représentatif de l'organisation possible des molécules à l'intérieur des nanoparticules

La Figure 6 montre que le nombre de macromolécules de PFFO  $N$  augmente progressivement de 19 à  $1.9 \cdot 10^7$  macromolécules, lorsque la taille des particules passe de 5 à 500 nm. Dans les petites particules, la plupart des molécules de PFFO sont supposées rester confinées à la surface et ne peuvent pas s'ordonner en raison des forces extérieures qui les obligent à se plier. Sous ces conditions, l'organisation de grandes zones ordonnées et la formation d'excimères sont défavorisées et la dispersion de nanoparticules affiche une bande d'émission dominante vers 413 nm. D'une autre manière, on peut dire que les chaînes polymériques étant isolées, aucun  $\pi$ -stacking ne peut se produire et seules les transitions interchaînes des singlets sont observées. Pour les grosses particules, la plupart des molécules de PFFO sont confinées dans la masse de la particule. Les effets de surface étant alors négligeables, des grandes zones s'ordonnent et la formation d'excimères est

favorisée : la dispersion de nanoparticules émet donc une bande dominante dans la bande spectrale du jaune.

De manière générale, on peut dire que les molécules situées à proximité de la surface contribuent à l'émission du polymère (vers 413 nm), tandis que les molécules situées à l'intérieur de la particules correspondent à l'émission de l'excimère (vers 535 nm). Par la suite, l'intensité relative de l'émission de l'excimère pourra être corrélée au ratio entre le volume des nanoparticules et leur surface. Avant cela, nous allons nous intéresser un peu plus aux deux pics principaux d'émission.

### 3. Zoom sur le pic d'émission des motifs de fluorène

La Figure 7 est un zoom de la Figure 5 sur la gamme allant de 380 à 480 nm.

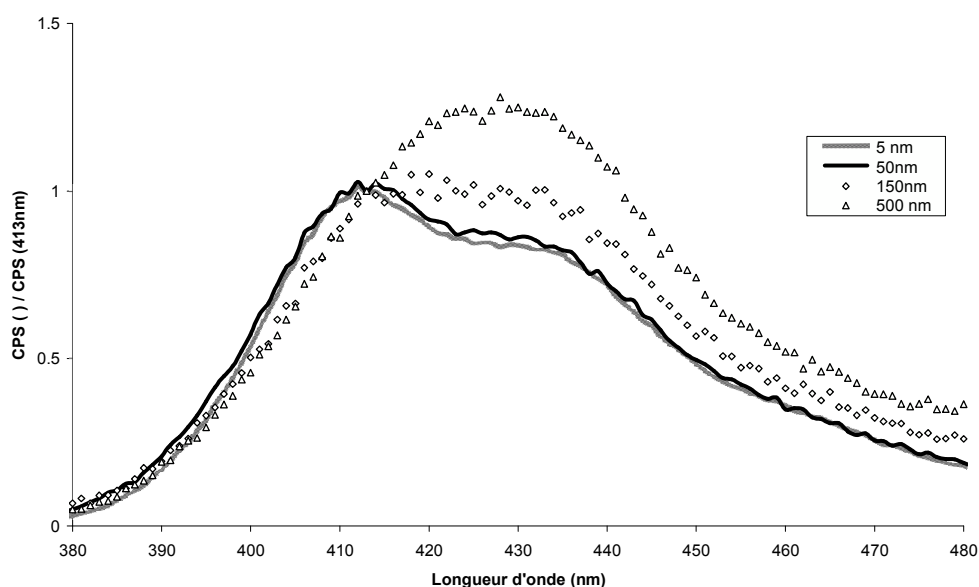


Figure 7 : Spectres de photoluminescence (normalisés à 413 nm) de dispersions de nanoparticules de PFFO. Excitation à 366 nm. [ $\eta_{PFFO}$ ]=100%

Ce graphe montre que lorsque la taille des particules augmente, la transition interchaîne du singlet 0-1 (~ 435 nm) devient de plus en plus importante, jusqu'à dépasser la transition 0-0 (~ 413 nm). Pour les tailles les plus importantes (500 nm), l'émission de la transition 0-0 a même été cachée par l'émission de la transition 0-1.

D'après Monkman, l'augmentation de la transition 0-1 peut être due à une diminution du facteur de Huang-Rhys, ce dernier étant lié à la relaxation configurationnelle de la molécule lorsqu'elle est à l'état excité [23].

#### 4. Zoom sur le pic d'émission des motifs de fluorénone

La Figure 8 est un zoom de la Figure 5 sur la gamme allant de 480 à 650 nm.

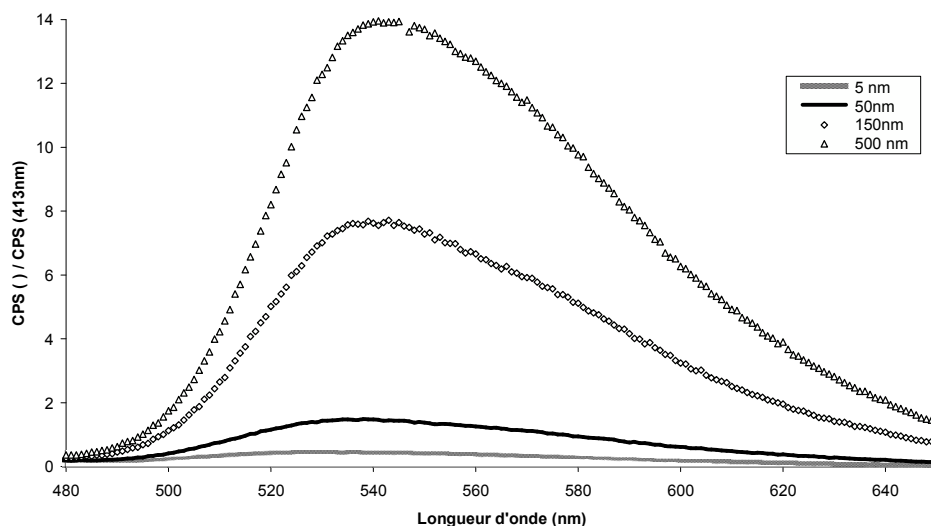


Figure 8 : Spectres de photoluminescence (normalisés à 413 nm) de dispersions de nanoparticules de PFFO. Excitation à 366 nm. [ ]<sub>PFFO</sub>=100%

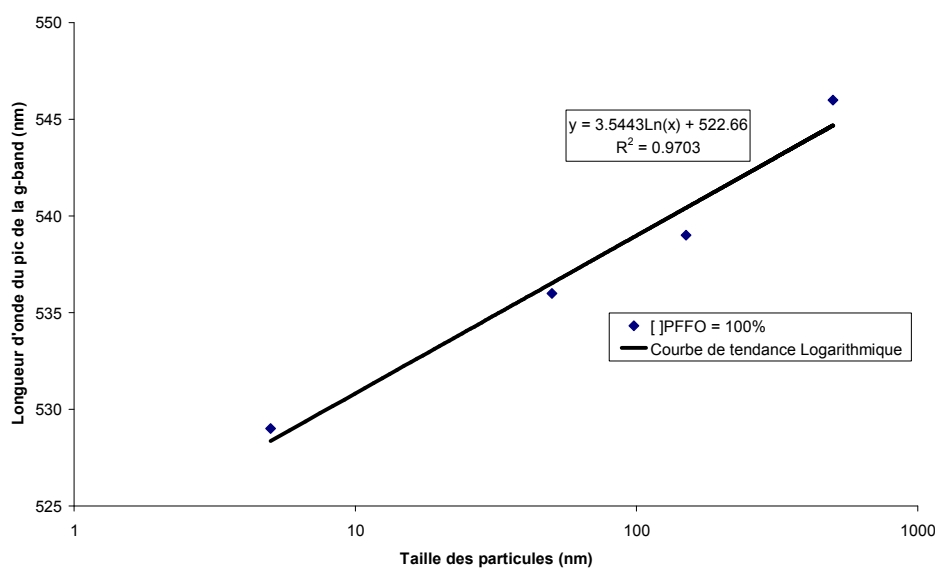


Figure 9 : Valeur de la longueur d'onde pour l'intensité maximale du pic de la g-band en fonction de la taille des particules de PFFO. [ ]<sub>PFFO</sub>=100%

Le fait de changer la taille des particules induit un shift de la longueur d'onde à laquelle l'intensité est maximale dans la bande d'émission de l'excimère. La Figure 9 montre que la longueur d'onde de ce maximum augmente avec la taille moyenne des particules en suivant une tendance logarithmique.



Ce phénomène (augmentation de la longueur d'onde d'émission avec la taille des particules) a déjà été observé avec des matériaux inorganiques tels que les nanocristaux de silicium [24] ou de dioxyde de titane [25] et est associé au confinement quantique.

#### 5. Ajout de CAB. [ ]<sub>PFFO</sub> = 9%

Les mesures précédentes réalisées sur des particules composées entièrement de PFFO ont également été effectuées sur des dispersions de particules de même taille (5 ; 50 ; 150 et 500 nm) mais avec une valeur [ ]<sub>PFFO</sub> différente de 100%. En effet, un polymère dérivé de cellulose (l'acétate butyrate de cellulose, noté CAB) a été ajouté dans le but de diminuer la quantité de PFFO utilisée. Le protocole de préparation est détaillé dans le chapitre « Matériels et Méthodes ». Les dispersion obtenues ont une valeur de [ ]<sub>PFFO</sub> égale à 9% (Rappel : 9% de PFFO en masse et 91% de CAB).

Les mêmes mesures de caractérisation ont été appliquées sur les échantillons (Excitation à 366 nm et mesure de l'émission).

La Figure 10 présente les résultats obtenus avec ces échantillons.

Le premier résultat important est que l'ajout d'un polymère non photoluminescent (ici le dérivé de cellulose) au sein des particules n'empêche pas le phénomène de photoluminescence de se produire.

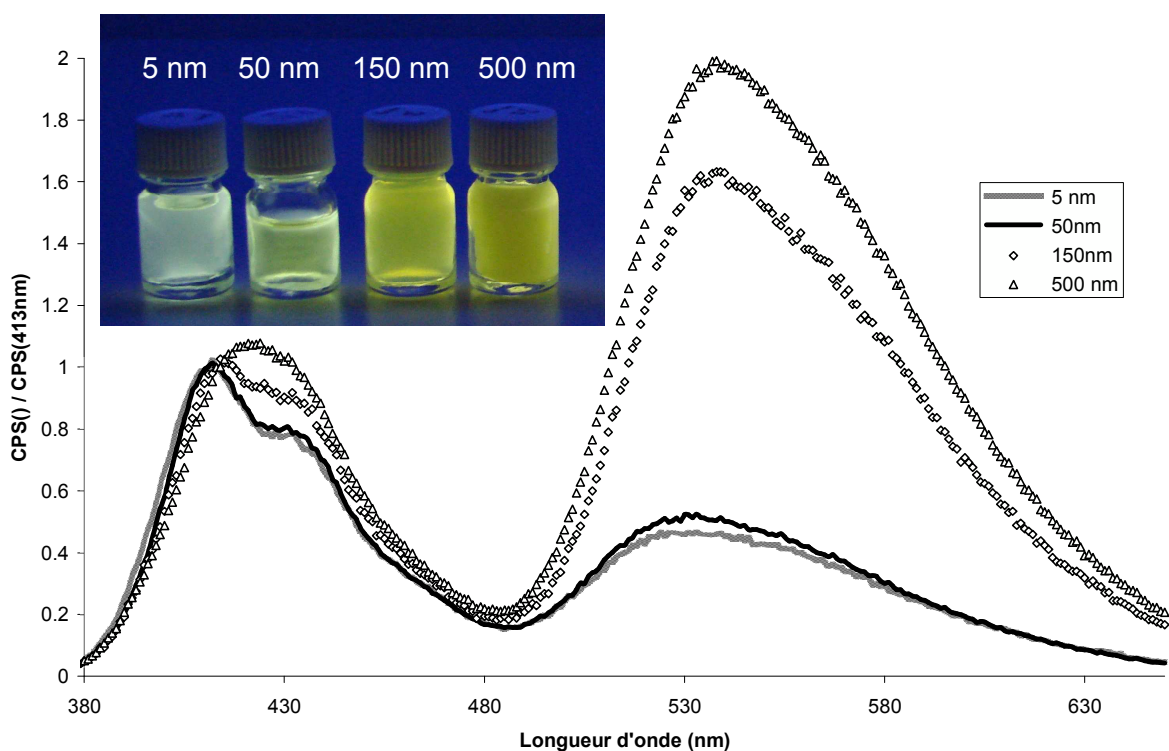


Figure 10 : Influence de la taille des particules de PFFO sur le spectre de photoluminescence (excitation à 366 nm, spectres normalisés à 413 nm) et photo des dispersions sous éclairage UV. [ $]_{\text{PFFO}}=9\%$

Les résultats obtenus nous montrent qu'avec ces dispersions, on constate des spectres similaires à ceux des dispersions avec 100% de PFFO, avec deux pics principaux centrés respectivement vers 413 et 535 nm. L'impact de la taille des particules est toujours aussi déterminant et les conclusions tirées des paragraphes précédents restent valides. En effet, le fait d'augmenter la taille des particules entraîne un accroissement de l'émission jaune par rapport à l'émission bleue. D'une manière générale, on constate aussi que tous les résultats énoncés pour les particules composées à 100% de PFFO sont aussi valables pour les particules avec 9% de PFFO (shift du pic de l'excimère, augmentation de la transition 0-1).

Cependant des différences d'intensité peuvent être constatées entre les dispersions de particules ayant des tailles équivalentes, mais des concentrations en PFFO différentes.

Dans la partie suivante, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence du paramètre [ $]_{\text{PFFO}}$ . Des dispersions de particules de 50 nm avec des concentrations de PFFO variant de 0.6% à 100% seront étudiées.

### C. Influence de la concentration en PFFO

Dans cette partie, l'objectif a été d'étudier l'impact de la concentration en PFFO au sein des particules et de voir son influence sur les spectres d'émission.

Des particules de 50 nm ont été réalisées avec les valeurs de  $[ ]_{\text{PFFO}}$  suivantes : 0.6% ; 3% ; 6% ; 9% ; 15% ; 25% ; 35% ; 50% et 100%.

Le but principal étant de comparer les intensités relatives entre l'émission due au fluorène (émission bleue) et l'émission due aux excimères de fluorénone (émission jaune), tous les spectres d'émission ont été normalisés par la valeur de l'intensité à 413 nm.

Les résultats sont présentés sur la Figure 11.

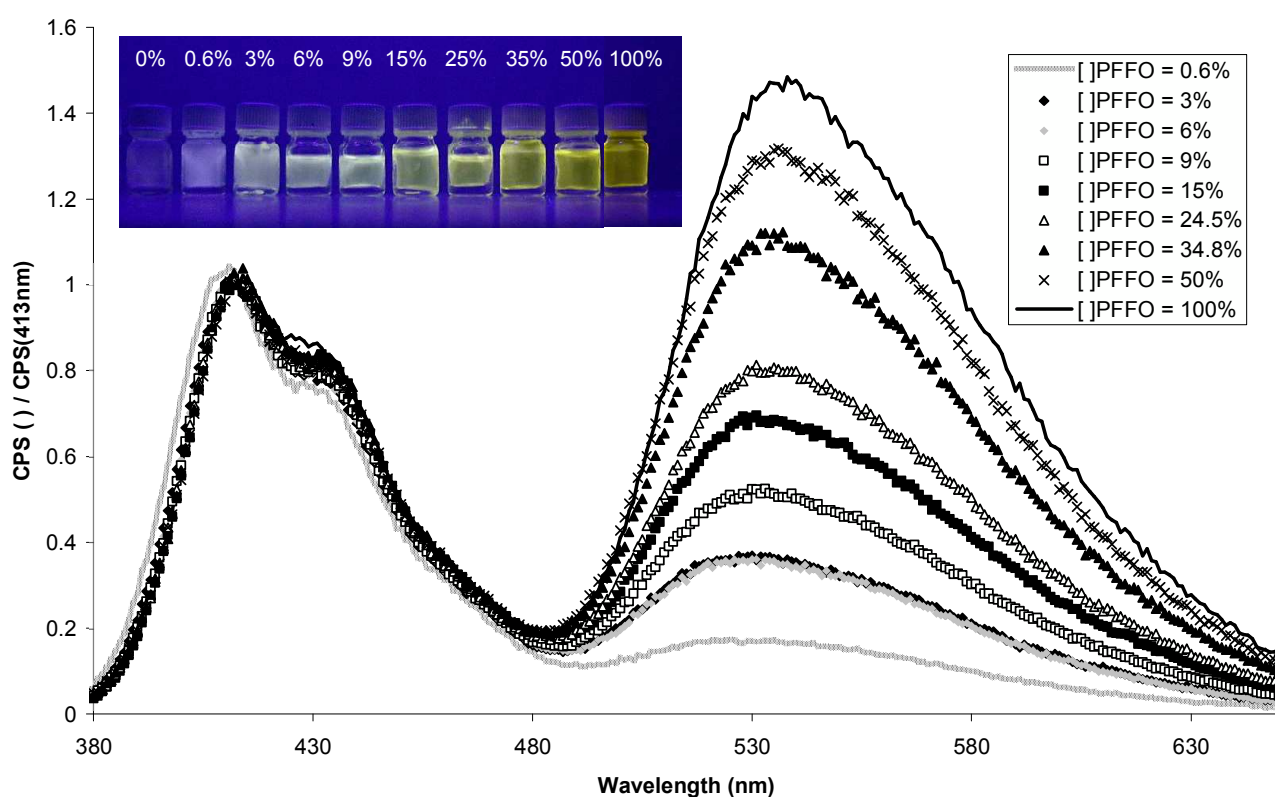


Figure 11 : Influence de la composition des particules de PFFO sur le spectre de photoluminescence (excitation à 366 nm, spectres normalisés à 413 nm) et photo des dispersions sous éclairage UV. Taille des particules ~ 50nm

Ces résultats montrent qu'une augmentation de la quantité de CAB par rapport au PFFO permet d'atténuer l'intensité relative de l'émission de l'excimère.

Ici la variation de l'intensité de l'émission de l'excimère ne peut pas être attribuée à la taille des particules et cette baisse provient des différents agencements des molécules de PFFO. Il y a ainsi une baisse des interactions interchaînes qui ont lieu à faible distance et

donc une diminution de la formation d'excimères entre les motifs de fluorénone. Des résultats similaires ont été constaté par Simms [26] avec des chaînes de polyfluorène (sans fluorénone) dispersées dans une matrice de polystyrène. Pour des faibles concentrations en polymère, les chaînes du polymère luminescent restaient isolées à l'intérieur de la matrice de polystyrène et la bande d'émission de l'excimère était supprimée. En conséquence, le fait d'augmenter la proportion de CAB dans les particules déplace la luminescence de la dispersion du jaune vers le bleu.

### 1. Zoom sur les 2 pics principaux d'émission

Si l'on s'intéresse d'abord au premier pic principal (celui dû aux motifs de fluorène, vers 413 nm), on constate que la variation de la composition des particules n'a pas d'influence notable sur la forme du pic. Il peut cependant être noté qu'avec l'augmentation de  $[ ]_{\text{PFFO}}$ , la transition 0-1 augmente par rapport à celle 0-0. Il a été vu précédemment que cette augmentation correspondait à la capacité à changer de forme géométrique dans un état excité. Ici, les molécules de CAB étant plus rigides que celles de PFFO, elles limitent la mobilité de ces dernières ( $T_g(\text{CAB}) : 141^\circ\text{C}$  ;  $T_g(\text{PFFO}) : -20^\circ\text{C}$ ).

Pour le second pic, on constate, tout comme sur la Figure 9 un shift de la longueur d'onde correspondant à l'émission maximale du second pic. En effet, on peut voir sur la Figure 12, la variation de cette valeur en fonction de la composition des particules en PFFO.

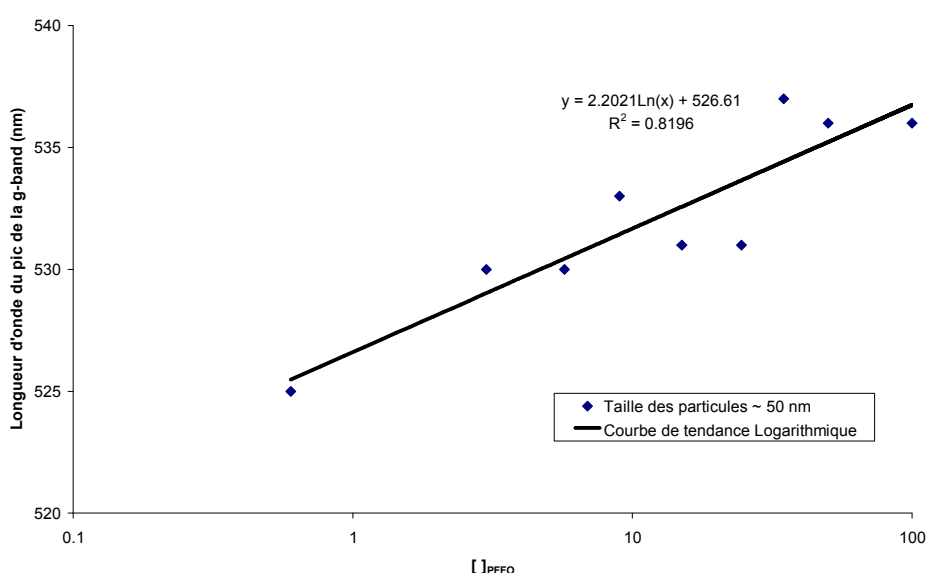


Figure 12 : Valeur de la longueur d'onde pour l'intensité maximale du pic de la g-band en fonction de la composition des particules. Taille des particules ~50 nm

La Figure 12 montre que la décroissance de [ ]<sub>PFFO</sub> entraîne un déplacement du pic d'émission du monomère vers le bleu.

## 2. Ratio I<sub>E</sub>/I<sub>F</sub>

Nous venons de voir que les spectres d'émission des différentes dispersions correspondaient à deux pics principaux d'intensité variable. Par la suite, nous nous intéresserons à l'importance d'un pic par rapport à l'autre. Pour cela, nous utiliserons le rapport I<sub>E</sub>/I<sub>F</sub>. Ce rapport correspond au rapport des intégrales de chaque pic d'émission principal (Eq. 3 et Eq.4).

$$I_F = \int_{380nm}^{485nm} \frac{CPS(\lambda)}{CPS(413nm)} .d\lambda \quad \text{Eq. 3}$$

$$I_E = \int_{485nm}^{650nm} \frac{CPS(\lambda)}{CPS(413nm)} .d\lambda \quad \text{Eq. 4}$$

La Figure 13 suivante présente l'évolution de la valeur I<sub>E</sub>/I<sub>F</sub> en fonction de la concentration en PFFO [ ]<sub>PFFO</sub>.

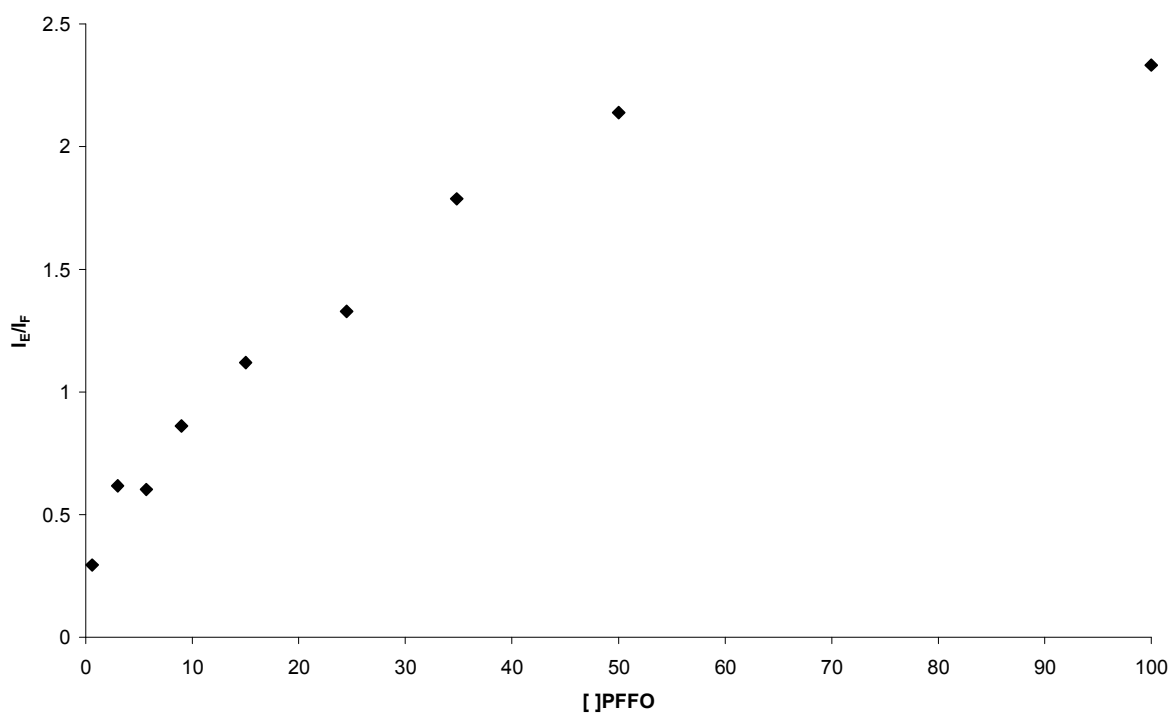


Figure 13 : Ratio I<sub>E</sub>/I<sub>F</sub> en fonction du ratio [ ]<sub>PFFO</sub>. Taille des particules ~ 50nm

La figure précédente montre que pour des particules d'environ 50nm, l'émission de l'excimère augmente rapidement pour les faibles valeurs de  $[ ]_{PFFO}$  et approche un plateau lorsque le ratio est supérieur à 50%. On peut supposer :

- Pour un faible ratio  $[ ]_{PFFO}$ , les interactions interchaînes sont limitées et le fait d'augmenter légèrement la concentration en PFFO a pour conséquence un accroissement du phénomène de  $\pi$ -stacking entre les entités de fluorenone.
- Pour des valeurs de  $[ ]_{PFFO}$  plus importantes, la majorité des entités de fluorenone sont déjà en configuration de  $\pi$ -stacking et le fait d'augmenter le ratio de PFFO n'aura qu'un faible impact sur la valeur  $I_E/I_P$ .

## D. Comparaison des différents échantillons en fonction du paramètre $\varepsilon$

### 1. $I_E/I_F$

Le fait de faire varier deux paramètres totalement différents (taille des particules et  $[ ]_{PFFO}$ ) a un impact similaire sur la formation d'excimère.

Lorsque l'on parle de la taille des particules, ce n'est pas elle qui agit directement. En effet, il a été vu que la formation d'excimère se produisait de manière préférentielle à l'intérieur des particules, plutôt qu'à la surface (Figure 6). Ainsi, une variation de la taille entraîne une modification des quantités relatives des molécules de PFFO présentes, soit en surface, soit en volume.

Dans le but d'expliquer à la fois la distribution du PFFO entre la surface et l'intérieur des particules et la présence de CAB, le ratio entre les aires des pics dus aux excimères (émission jaune) et du au motif de fluorène (émission bleue)  $I_E/I_F$  a été tracé en fonction de la variable  $\varepsilon$ . Avec  $\varepsilon$  défini par :

$$\varepsilon = \frac{V_{Part.}}{S_{Part.}} \cdot [ ]_{PFFO} = \frac{R}{3} \cdot [ ]_{PFFO} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec  $V_{Part.}$ , le volume de la particule,  $S_{Part.}$ , sa surface et  $R$ , son rayon.

La Figure 14 présente l'évolution du ratio  $I_E/I_F$  en fonction du paramètre  $\varepsilon$ .

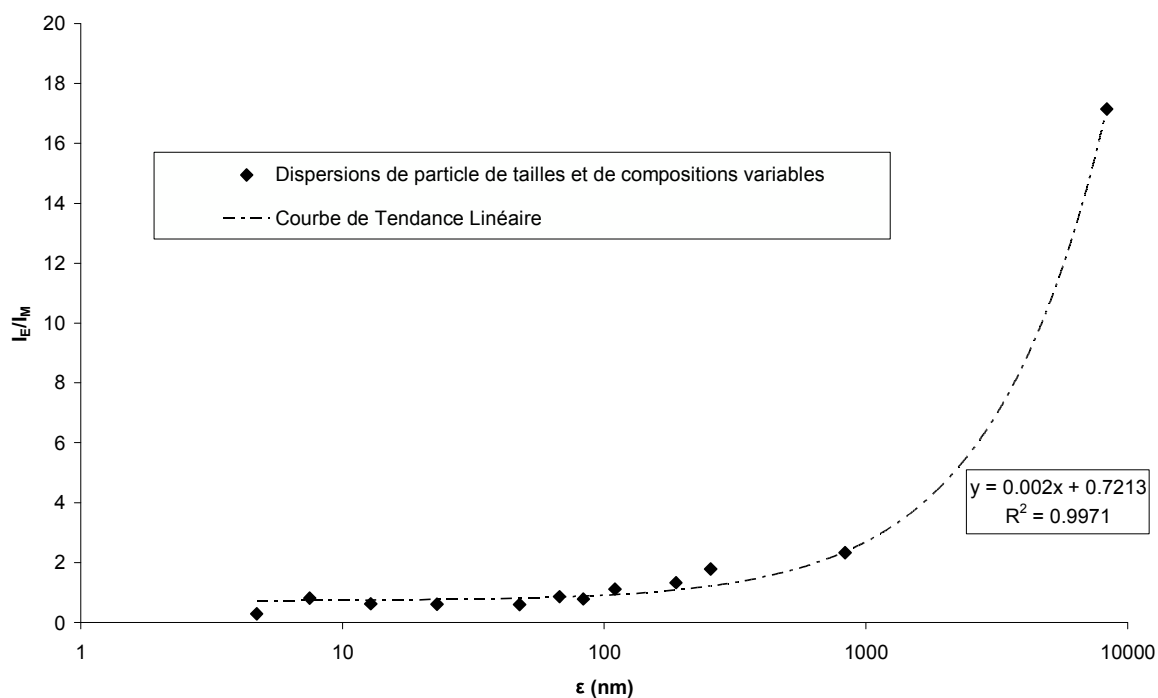


Figure 14 : Evolution du ratio  $I_E/I_M$  en fonction du paramètre  $\epsilon$

La Figure 14 montre que quelle que soit la taille des particules, ou la concentration en PFFO, tous les points expérimentaux tendent vers une même courbe linéaire et que  $\epsilon$  peut être directement corrélé à la formation d'excimères (de fluorénone) dans des nanoparticules de tailles et de composition variables. Par conséquent, le confinement du PFFO à la surface de la particule (par diminution de la taille des particules) ou la suppression d'interactions interchaînes du PFFO (par l'intercalation de CAB dans les particules) induit une atténuation équivalente de la g-band et de la formation d'excimères associés.

Les cas limites du PFFO dissous dans le chloroforme et du PFFO à l'état solide donnent respectivement un ratio  $I_E/I_F$  égal à 0.01 et à 38.

Nous avons vu les différents paramètres physiques qui pouvaient jouer sur la formation d'excimères (composition et taille des particules). Pourtant un autre phénomène influe sur la formation de ces excimères : le temps.

## 2. Vieillessement

Il a été montré dans la partie Bibliographie, que le PFFO à l'état de film était sensible au vieillissement. En effet, il était constaté une augmentation de l'émission jaune due aux excimères de fluorénone [27] [28].

Nous avons voulu examiner si ce phénomène se produisait aussi sur nos dispersions. La Figure 15a présente l'exemple d'une solution ( $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$ , Taille des particules  $\sim 50\text{nm}$ ) ayant vieilli pendant 10 mois. L'excitation a été effectuée à 366 nm et les spectres d'émission ont été normalisés par l'intensité à 413 nm. Des mesures de tailles ont été effectuées pour confirmer que cette dernière n'avait pas varié au cours du vieillissement.

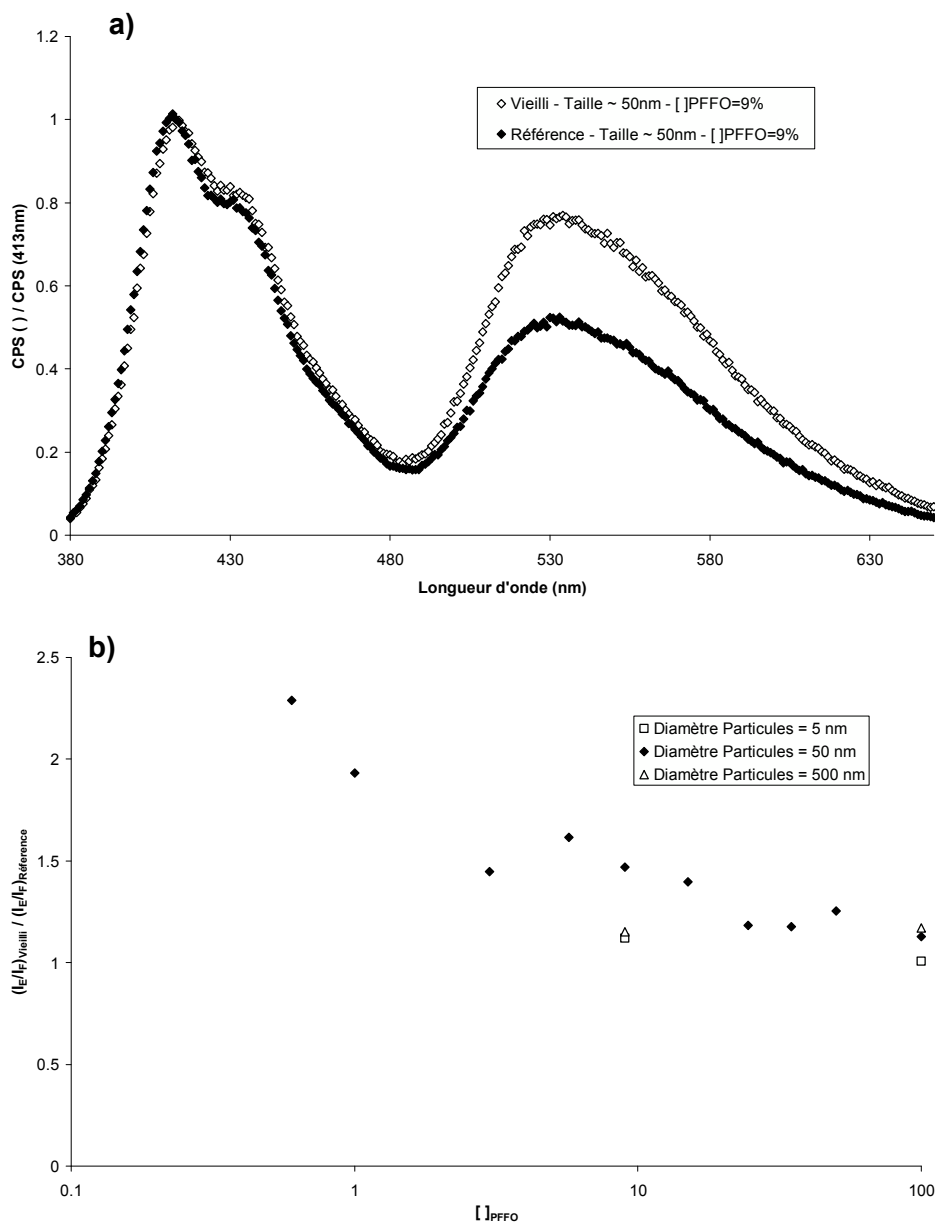


Figure 15 : Influence du vieillissement sur a) le spectre de photoluminescence d'une dispersion de particules de 50 nm.  $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$  ; b) le ratio  $I_E/I_F$  pour les différentes dispersions

On constate sur la Figure 15a, qu'après un vieillissement des dispersions de PFFO, la forme générale des spectres (présence et position des pics) d'émission reste la même. Cependant, on remarque un accroissement de l'émission de la bande d'émission jaune.



Une tendance similaire a été observée pour tous les échantillons. De plus, l'augmentation du ratio  $I_E/I_F$  d'échantillons vieillis par rapport à ceux non-vieillis montre que la décroissance de l'émission du polymère (413 nm) est plus prononcée en présence de CAB (Figure 15 b).

Comme aucune variation significative de la taille moyenne des particules n'a été constatée et en dépit de la haute température de transition vitreuse du CAB (141°C), un changement de l'organisation à l'intérieur de la particule est supposé être à l'origine du comportement observé. En fait, dans les conditions testées, le PFFO est à une température supérieure à sa température de transition vitreuse (-20°C) [29]. Dans ce cas, les chaînes de PFFO manifestent une certaine mobilité et des liaisons faibles entre les chaînes polymériques (contre l'agitation thermique) permettent une reconfiguration du polymère. Pour des valeurs importantes de  $[ ]_{PFFO}$ , les molécules de PFFO sont imbriquées et une grande mobilité va juste permettre d'augmenter le phénomène de  $\pi$ -stacking entre les motifs de fluorenone. Pour des valeurs plus faibles de  $[ ]_{PFFO}$ , les molécules de PFFO peuvent bouger et former de nouveaux agrégats et/ou excimères. De plus, les tendances observées sur la Figure 15b peuvent aussi être attribuées à une oxydation au cours du temps des motifs de fluorene en fluorenone.

L'influence de la taille des particules n'est pas évidente en raison de la différence de temps de vieillissement entre les différents échantillons. Cependant, on peut constater que la variation de vieillissement la plus importante (pour les particules de 50 nm sur la Figure 15b) conduit à une augmentation plus importante de l'émission de l'excimère.

Le déplacement du pic de l'excimère et l'augmentation de la transition 0-1 a aussi été observée avec le vieillissement (non présenté ici).

### 3. Influence de la longueur d'onde d'excitation

La Figure 5 montrait les deux bandes principales des spectres de photoluminescence des dispersions de copolymères : la luminescence bleue du poly(fluorène) vers 430 nm et l'émission jaune attribuée aux excimères de fluorénone. La Figure 3 présentait les spectres d'absorbance des différentes dispersions. On constatait que le pic d'absorbance à 366 nm était uniquement dû aux motifs de fluorène dans le PFFO. Cette figure montrait aussi que la fluorénone ne pouvait pas être excitée en dessous de 400 nm. La seule explication de l'émission jaune était un transfert d'énergie des motifs accepteurs (fluorène) aux motifs récepteurs (fluorenone). La Figure 16 présente le spectre de photoluminescence d'une dispersion ( $[ ]_{PFFO}=100\%$ , Taille  $\sim 50$  nm), excitée à différentes longueur d'onde entre 330 nm et 450 nm.

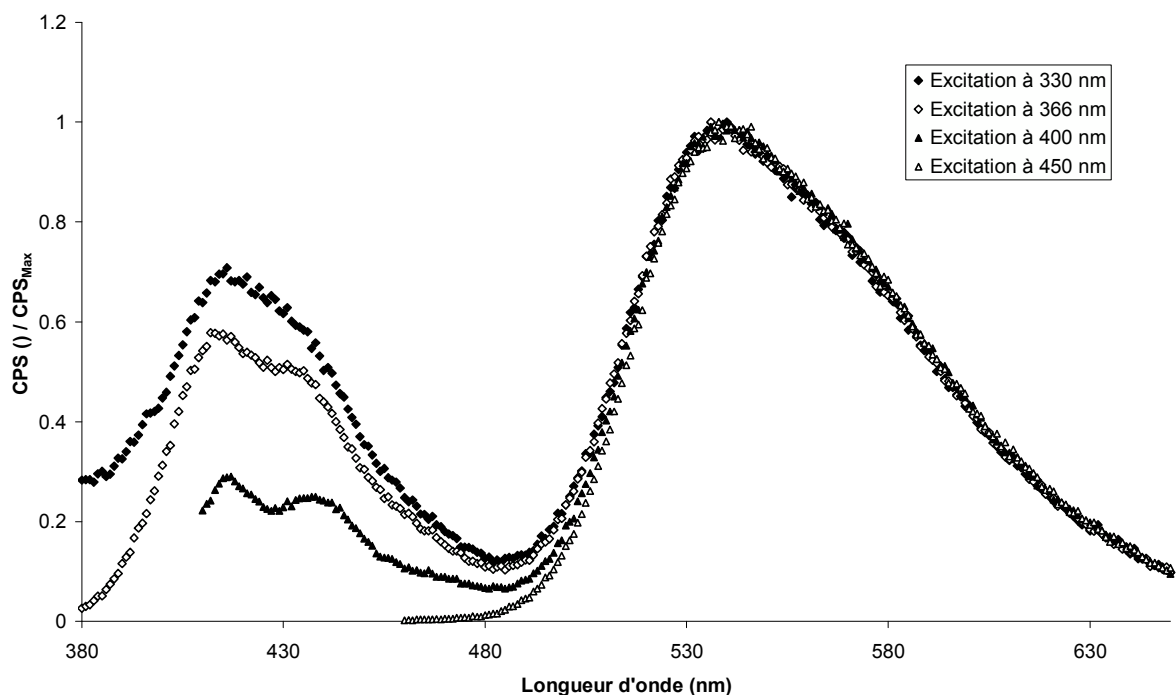


Figure 16 : Spectres d'émission d'une dispersion de PFFO ( $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille  $\sim 50$  nm) après excitation à 330, 366, 400 et 450 nm.

Une excitation à 450 nm, non basée dans le pic principal d'absorption (Figure 3), donne uniquement la bande jaune.

Panozzo *et al.* [27], ont réalisé des mesures de photoluminescence résolue en temps pour du PFFO dilué dans du chloroforme. Cette technique permet d'étudier et de suivre l'évolution temporelle d'une population excitée et ainsi de distinguer des processus radiatifs et non-radiatifs. Ils ont constaté un temps de réponse pour une émission à 600 nm plus important pour une excitation à 390 nm que pour une excitation à 470 nm ( $\sim 10$  ns contre 3 ns). Cette augmentation de temps de réponse est caractéristique des excitations d'excimères en deux étapes par transfert d'énergie.

L'émission de la composante jaune n'est donc pas due à un transfert d'énergie lorsque l'excitation est réalisée pour une valeur supérieure à la gamme d'absorption des motifs de fluorène ( $\sim 430$  nm). Pour les longueurs d'onde inférieures, l'excitation des excimères de fluorénone est due (en partie) à un transfert d'énergie.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour des dispersions n'étant pas constituées uniquement de PFFO.

Il est intéressant de constater que la présence de CAB limite la formation d'excimères de fluorénone, mais ne bloque pas le transfert d'énergie des motifs de fluorène vers les

motifs de fluorénone. Cela confirme que le CAB limite les interactions interchaînes, mais n'affecte pas les interaction intrachaînes.

## IV. Spectres d'excitation

Nous nous sommes intéressés précédemment aux spectres d'émission (en réponse à une excitation fixée) de différentes dispersions à base de PFFO et de CAB. Dans cette partie, nous allons avoir le raisonnement inverse en étudiant les spectres d'excitation (pour une émission donnée). Le spectre d'excitation correspond aux longueurs d'onde pour lesquelles un fluorochrome est excité et permet de déterminer quelles énergies déclenchent cette luminescence. Dans un système très simple où l'absorbeur est l'émetteur, le spectre d'émission est semblable au spectre d'absorption.

Comme on a pu le constater sur les spectres d'émission précédents, deux pics principaux ont été observés : l'un à 413 nm et l'autre à 538 nm. Les spectres d'excitation des différents échantillons ont donc été tracés pour des émission à 413 nm puis à 538 nm. Au cours de ces mesures, le principal paramètre est la forme du spectre. C'est pour cela que par la suite, tous les spectres seront normalisés par leur valeur maximale.

### 1. Spectres d'excitation pour l'émission à 413 nm

Nous avons cherché à étudier l'impact des deux paramètres que sont la taille des particules, ainsi que la concentration en PFFO au sein des particules (appelé  $[ ]_{\text{PFFO}}$  précédemment).

#### *a) Influence de la taille des particules*

La Figure 17 présente les spectres d'excitation normalisés pour une émission à 413 nm. Les particules sont constituées uniquement de PFFO ( $[ ]_{\text{PFFO}} = 100\%$ ) et la taille des particules varie entre 5 et 500 nm.

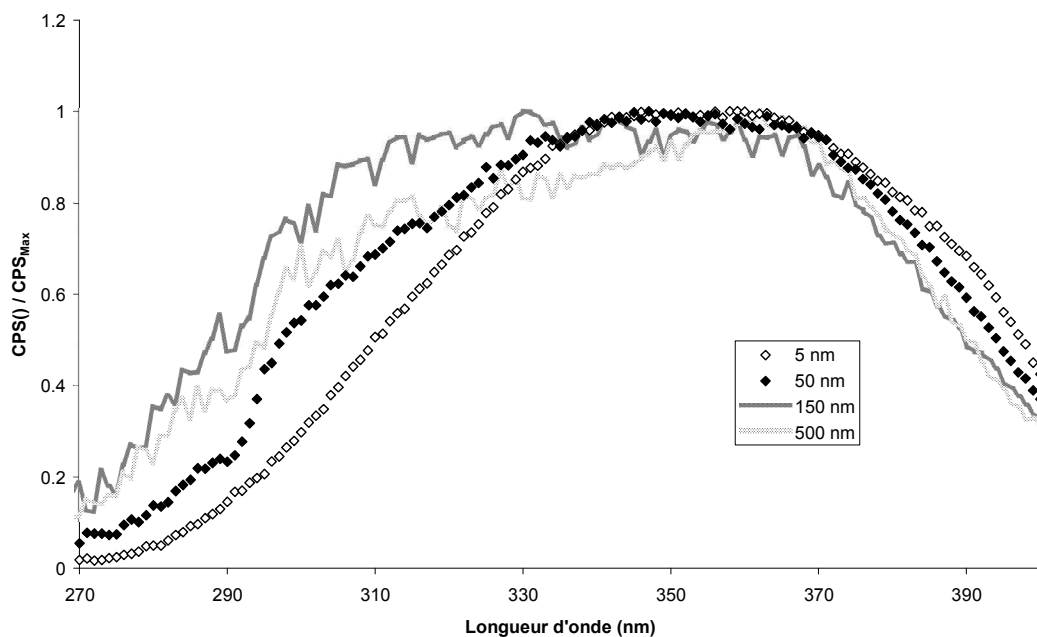


Figure 17 : Spectres d'excitation pour une émission à 413 nm pour différentes tailles de particules. [ ]<sub>PFFO</sub>=100%

Tout d'abord, on constate que pour avoir un maximum d'émission à 413 nm, il faut bien exciter aux alentours de 366 nm. D'une manière générale, on peut aussi remarquer que les spectres sont relativement larges. Cela signifie qu'une excitation effectuée entre 320 et 370 nm aurait à peu près la même intensité d'émission à 413 nm. Il peut également être observé que les spectres ont tendance à se déplacer vers les hautes longueurs d'onde lorsque la taille des particules diminue.

On peut aussi noter que les motifs de fluorène n'ont pas un unique pic à 413 nm, mais aussi des pics secondaires. C'est pour cela que les spectres d'absorption et d'excitation à 413 nm présentent quelques différences.

La Figure 18 présente les spectres d'excitation normalisés pour une émission à 413 nm. Cette fois-ci, les particules sont constituées de PFFO et de CAB ([ ]<sub>PFFO</sub> = 9%) et la taille des particules varie entre 5 et 500 nm.

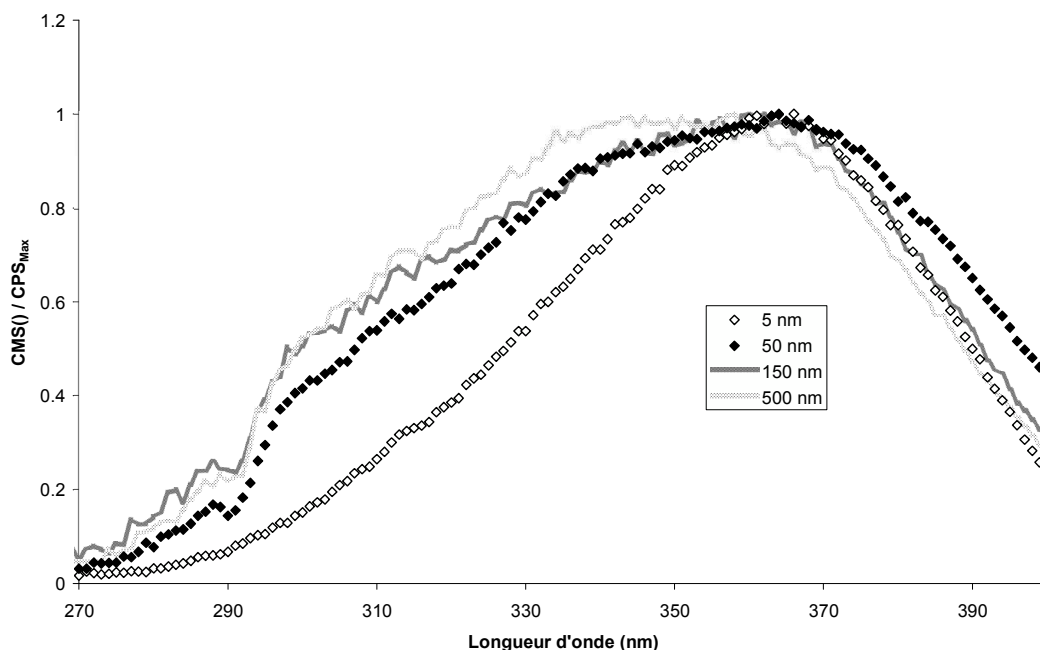


Figure 18 : Spectres d'excitations pour une émission à 413 nm pour différentes tailles de particules.  $[ ]_{PFFO}=9\%$

Les conclusions de la Figure 18 sont les mêmes que pour la Figure 17. En effet, le maximum d'émission (à 413 nm) est toujours obtenu pour une excitation vers 366 nm. Ce spectre est relativement proche du spectre d'absorbance de la Figure 3. En effet, lorsque l'absorbeur est l'émetteur, les graphes d'absorption et d'excitation sont sensés être les mêmes. La différence entre ces deux graphes est due majoritairement au CAB qui absorbe dans les faibles longueurs d'onde, mais n'émet pas. De plus, on constate, là aussi, un shift général vers les faibles longueurs d'onde avec l'augmentation de la taille des particules.

Par la suite, nous allons examiner plus précisément l'influence de la composition des particules.

### b) Influence de $[ ]_{PFFO}$

Pour ces mesures, la tailles des particules est de 50 nm. Le ratio  $[ ]_{PFFO}$  varie de 0.6% à 100%. Les spectres d'excitation sont présentés sur la Figure 19.

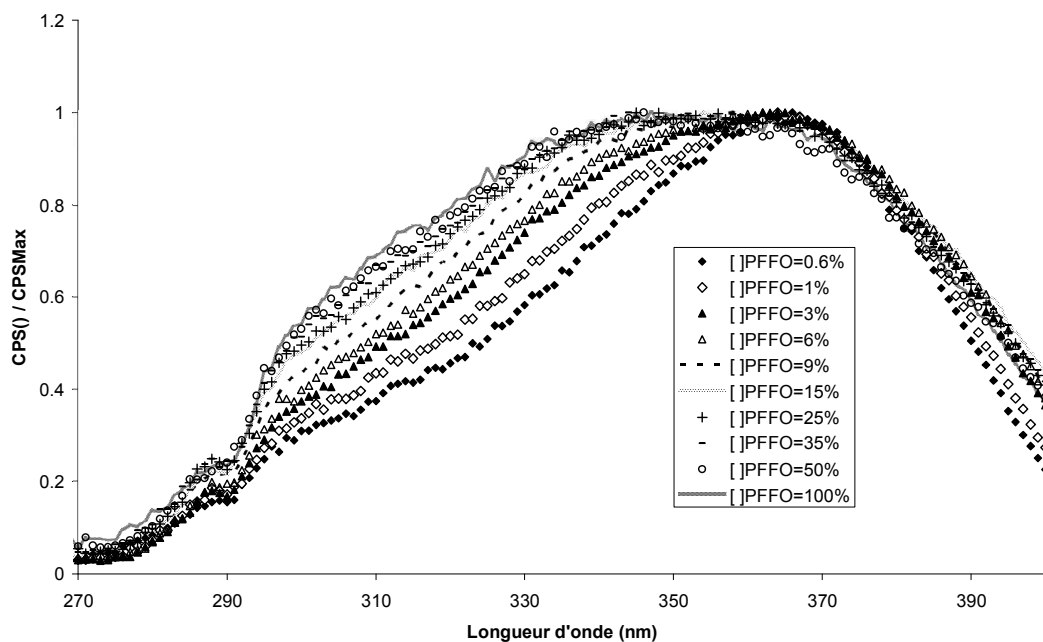


Figure 19 : Spectres d'excitations pour une émission à 413 nm pour différents  $[ ]_{PFFO}$  , Taille des particules ~50 nm

Ces résultats montrent encore une intensité maximale à 413 nm pour une excitation proche de 365 nm. Cependant, ces spectres peuvent être déconvolués en deux gaussiennes centrées grossièrement sur 310 et 360 nm (Figure 20a et b).

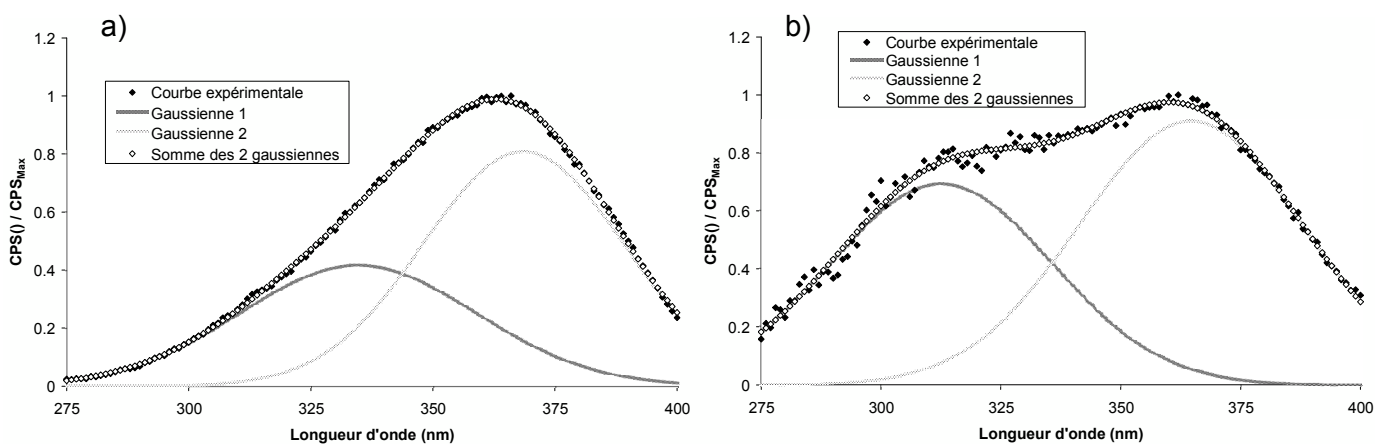


Figure 20 : Déconvolution du spectre d'excitation à 413 nm en gaussiennes. a)  $[ ]_{PFFO}=9\%$  , Taille des particules ~ 5 nm ; b)  $[ ]_{PFFO}=100\%$  , Taille des particules ~ 500 nm

Cette déconvolution a été réalisée sur tous les spectres et permet de montrer que plus la concentration en PFFO diminue dans la particule, plus l'intensité relative du premier pic (par rapport au second) diminue. Ce constat (déconvolution possible, ainsi que diminution de l'intensité du premier pic) est aussi valable lorsque la taille des particules diminue.

On peut aussi noter que le vieillissement n'a pas d'influence sur les spectres d'excitation (spectres non montrés ici).

## 2. Spectres d'excitation pour l'émission à 538 nm

De la même manière que les spectres d'excitation pour une émission à 413 nm (correspondant au pic d'émission du monomère), les spectres d'excitation correspondant au pic de l'excimère (à 538 nm) ont été tracés.

### a) Influence de la taille des particules

La figure suivante présente l'évolution des spectres d'excitation pour une émission à 538 nm. Les particules sont constituées soit uniquement de PFFO ( $[ ]_{\text{PFFO}} = 100\%$ ) (Figure 21a), soit de PFFO et de CAB ( $[ ]_{\text{PFFO}} = 9\%$ ) (Figure 21b), et la taille des particules varie entre 5 et 500 nm.

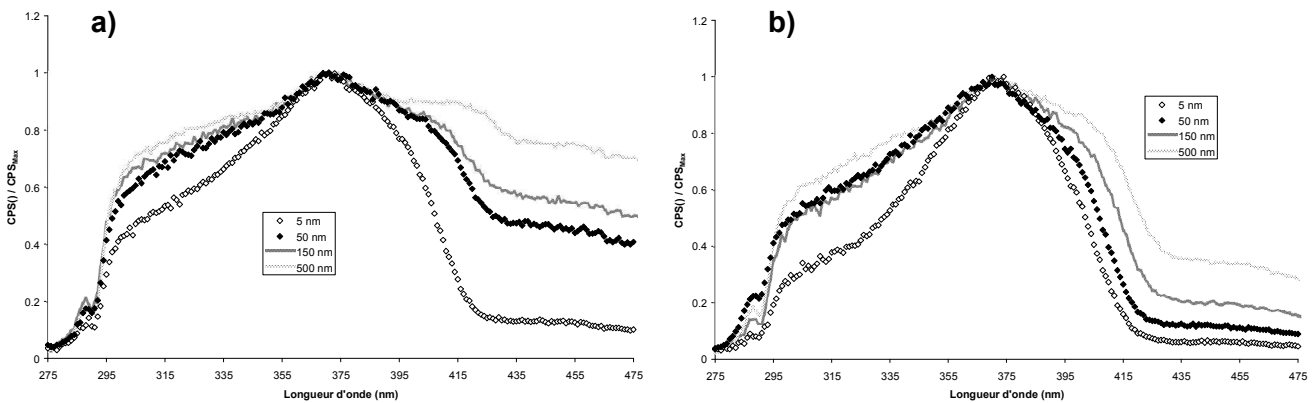


Figure 21 : Spectres d'excitation pour une émission à 538 nm pour différentes tailles de particules. a)  $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$  ; b)  $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$

On constate sur ces graphes, que le pic principal des spectres d'excitation est centré sur 366 nm. Cela semble confirmer que l'émission des excimères de fluorénone est principalement due à un transfert d'énergie des motifs de fluorène aux motifs de fluorénone.

Les différents spectres peuvent être déconvolués en la somme de 4 gaussiennes. Ces dernières sont centrées sur les valeurs moyennes suivantes : 310 nm, 360 nm, 395 nm et 460 nm (Figure 22). Chaque gaussienne s'écrit sous la forme suivante :

$$I(x) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-X_1}{\sigma}\right)^2} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec  $I$  l'intensité du spectre,  $x$  la longueur d'onde,  $\sigma$  l'écart-type de la gaussienne,  $X_1$  la valeur centrale du pic et  $A$  une constante.

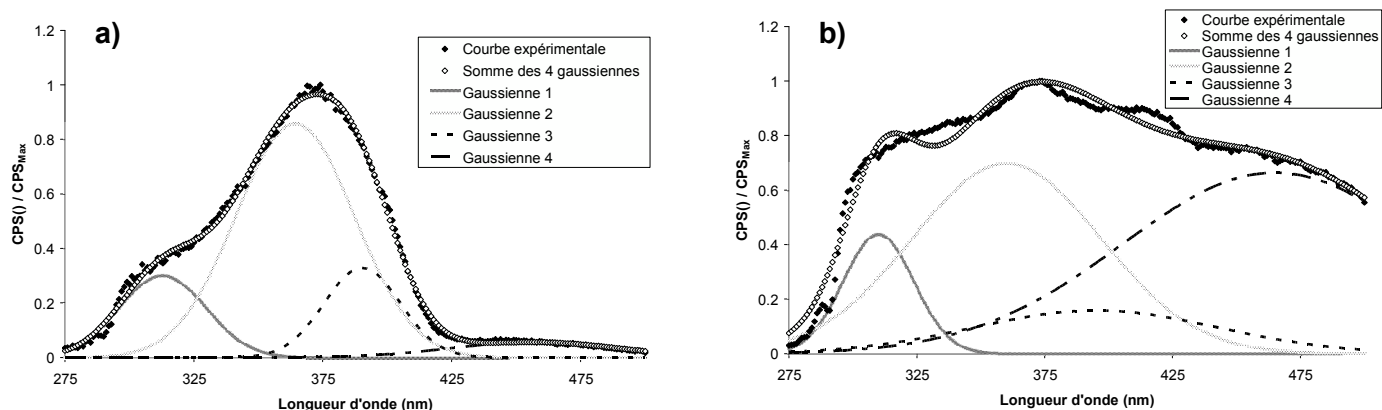


Figure 22 : Déconvolution du spectre d'excitation à 538 nm en gaussiennes. a) [ ]<sub>PFFO</sub>=9%, Taille des particules ~ 5 nm ; b) [ ]<sub>PFFO</sub>=100%, Taille des particules ~ 500 nm.

On peut noter que le pic à 460 nm correspond à l'absorption par les motifs de fluorénone (déjà vu sur la Figure 3).

L'amplitude  $\frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}}$  de la quatrième gaussienne (pic à 460 nm) a été tracée en

fonction de la taille des particules sur la Figure 23.

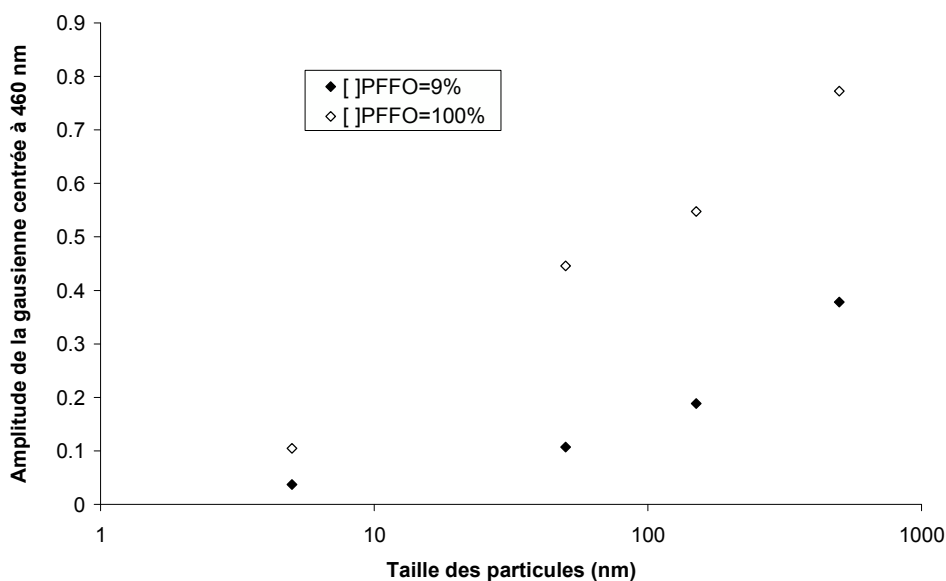


Figure 23 : Intensité de l'intensité de la quatrième gaussienne des spectres d'excitation à 538 nm en fonction de la taille des particules et du ratio [ ]<sub>PFFO</sub>

L'amplitude du pic à 460 nm augmente avec la taille des particules et avec le ratio [ ]<sub>PFFO</sub>. Ce résultat est cohérent avec les mesures d'absorbance réalisées précédemment (Figure 3).



Par la suite, nous allons examiner plus précisément l'influence de la composition des particules.

*b) Influence de  $[ ]_{PFFO}$*

Pour ces mesures, la taille des particules est de 50 nm. Le ratio  $[ ]_{PFFO}$  varie de 0.6% à 100%. Les spectres d'excitation sont présentés sur la Figure 24.

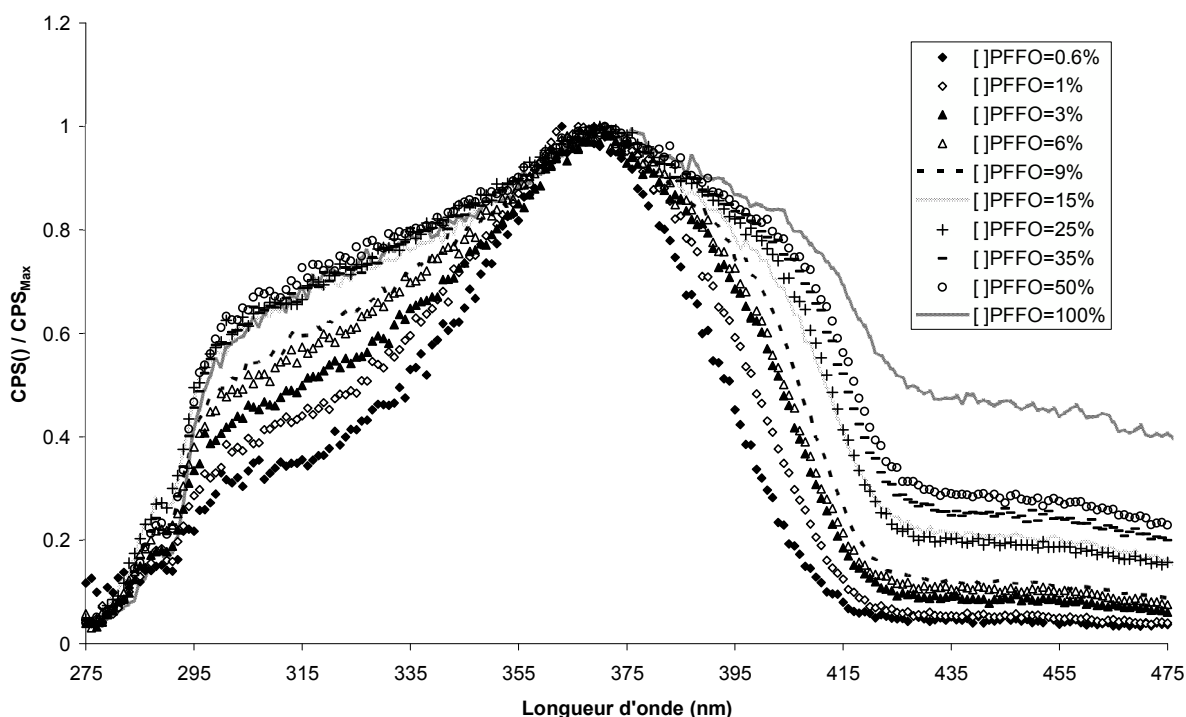


Figure 24 : Spectres d'excitations pour une émission à 538 nm pour différents ratios de PFFO. Taille des particules ~50 nm

La Figure 24 permet les mêmes conclusions que celles de la Figure 22. En effet, il existe toujours un pic principal centré sur 366 nm, ce qui entraîne un transfert d'énergie des motifs de fluorène vers la fluorénone pour obtenir l'émission jaune.

Là aussi, les spectres peuvent être déconvolués en une somme de 4 gaussiennes centrées sensiblement sur les mêmes valeurs que précédemment (310 nm, 366 nm, 395 nm et 460 nm). Deux exemples extrêmes sont présentés sur la Figure 25.

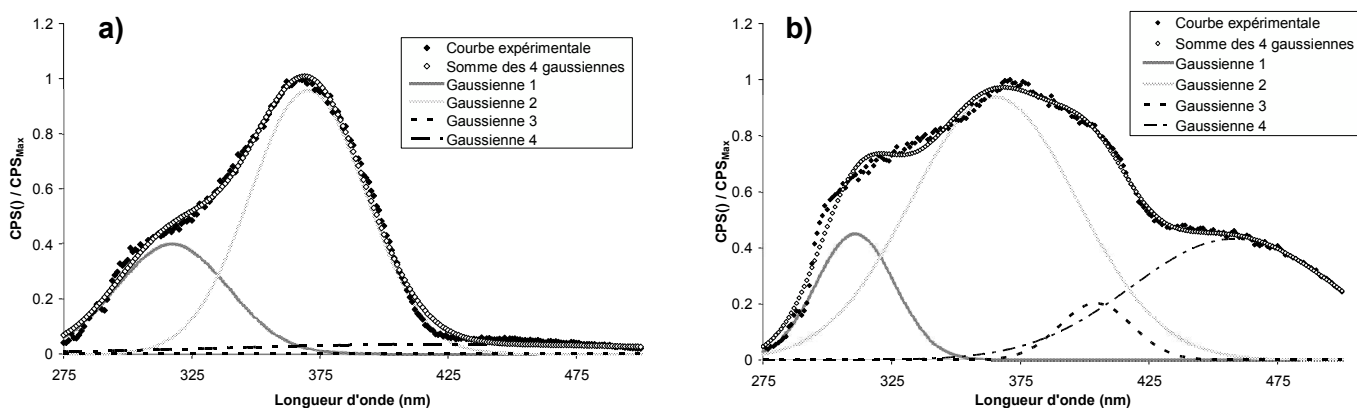


Figure 25 : Déconvolution du spectre d'excitation à 538 nm en gaussiennes, Taille des particules ~ 50 nm  
 a) [ ]<sub>PFFO</sub>=0.6% ; b) [ ]<sub>PFFO</sub>=100%

On peut noter que le pic à 460 nm correspond à l'absorption par les motifs de fluorénone (déjà vu sur la Figure 3).

L'évolution de l'amplitude  $\frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}}$  du pic à 460 nm a été tracé en fonction du ratio

[ ]<sub>PFFO</sub> sur la Figure 26.

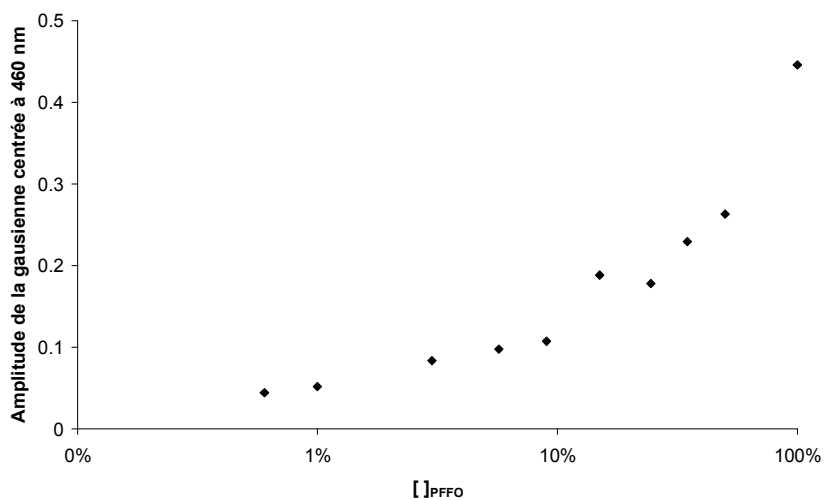


Figure 26 : Evolution de l'intensité de la quatrième gaussienne des spectres d'excitation à 538 nm en fonction du ratio [ ]<sub>PFFO</sub>. Taille des particules ~ 50 nm

L'amplitude du pic à 460 nm augmente le ratio [ ]<sub>PFFO</sub>. Ce résultat est cohérent avec les mesures d'absorbance réalisées précédemment (Figure 3).

### 3. Comparaison des spectres d'excitation à 413 nm et à 538 nm.

L'énergie nécessaire à l'émission du pic à 538 nm est due à deux phénomènes différents. Tout d'abord, les motifs de fluorénone peuvent absorber directement l'énergie de l'émission et la réémettre ensuite. L'autre possibilité est un transfert d'énergie. Dans ce cas, ce sont les motifs de fluorène qui absorbent l'énergie, puis la transfèrent aux motifs de fluorénone qui produisent alors l'émission de basse énergie.

Cela sous-entend que, dans ce dernier cas, une partie de l'excitation du pic 538 nm est la même que celle à 413 nm, ce qui correspond à l'émission du second pic grâce à l'intermédiaire du transfert d'énergie des motifs de fluorène vers ceux de fluorénone (le fluorène joue le rôle d'antennes réceptrices pour la fluorénone).

Il a été observé que les deux spectres d'excitations pouvaient être décomposés en une somme de plusieurs gaussiennes (2 pour l'émission à 413 nm et 4 pour l'émission à 538 nm). Or, il a été remarqué que les deux gaussiennes de l'émission à 413 nm correspondent aux deux premières gaussiennes du spectre d'excitation à 538 nm (d'un point de vue de la longueur d'onde). On peut alors en conclure que lors du spectre d'excitation pour l'émission à 538 nm, les deux premières gaussiennes correspondent à l'excitation fournie grâce au transfert d'énergie venant des motifs de fluorène, alors que les deux dernières gaussiennes correspondent à l'absorption directe des motifs de fluorénone.

Afin de quantifier l'énergie provenant directement de l'absorption par la fluorénone et celle provenant d'un transfert de la part du fluorène, le rapport des intégrales  $\Delta$  (Eq.7) a été tracé en fonction des différents paramètres que sont la taille des particules, ainsi que la concentration en PFFO.

$$\Delta = \frac{\int_{275}^{500} CPS_3(\lambda) d\lambda + \int_{275}^{500} CPS_4(\lambda) d\lambda}{\int_{275}^{500} CPS_1(\lambda) d\lambda + \int_{275}^{500} CPS_2(\lambda) d\lambda + \int_{275}^{500} CPS_3(\lambda) d\lambda + \int_{275}^{500} CPS_4(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. 7}$$

Avec  $CPS_i(\lambda)$  : l'équation de la gaussienne n°i.

$CPS_3(\lambda)$  et  $CPS_4(\lambda)$  sont les gaussiennes correspondant à une excitation directe de la fluorénone.

Les graphes obtenus sont présentés sur la Figure 27.

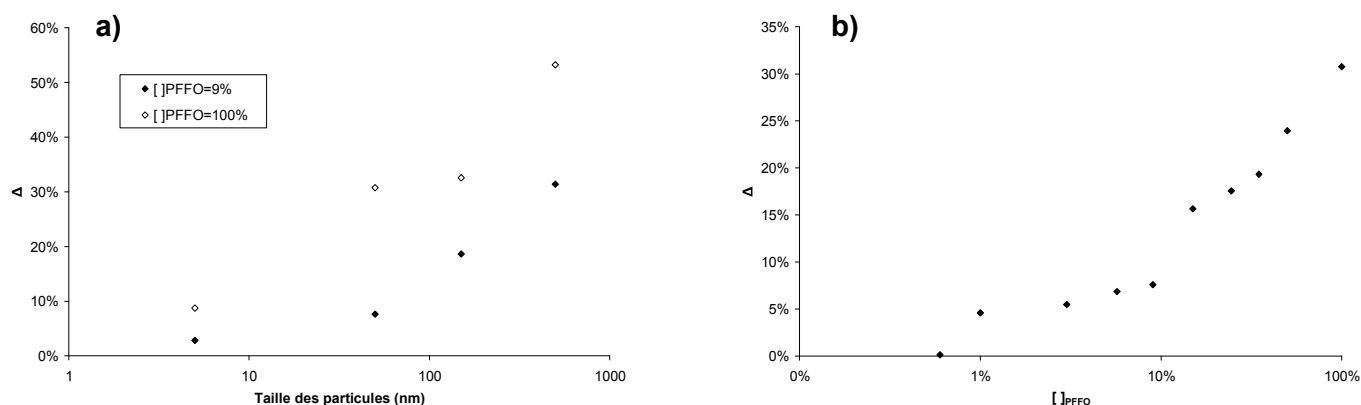


Figure 27 : Evolution du ratio  $\Delta$  en fonction a) de la taille des particules ; b) du ratio  $[ ]_{PFFO}$  pour une taille de 50 nm

Ces résultats donnent plusieurs informations. Tout d'abord, on constate qu'au maximum, 50% de l'émission à 538 nm provient d'une excitation directe de la fluorénone. Cela signifie que le transfert d'énergie du fluorène vers la fluorénone est très largement répandu.

De plus, plus la taille des particules augmente, plus cette part d'émission augmente. De même, elle augmente avec le ratio  $[ ]_{PFFO}$ . L'augmentation de la taille des particules et du ratio  $[ ]_{PFFO}$  entraînant les mêmes conséquences, le paramètre  $\Delta$  a été tracé en fonction du paramètre  $\epsilon$  défini précédemment (Eq.5)

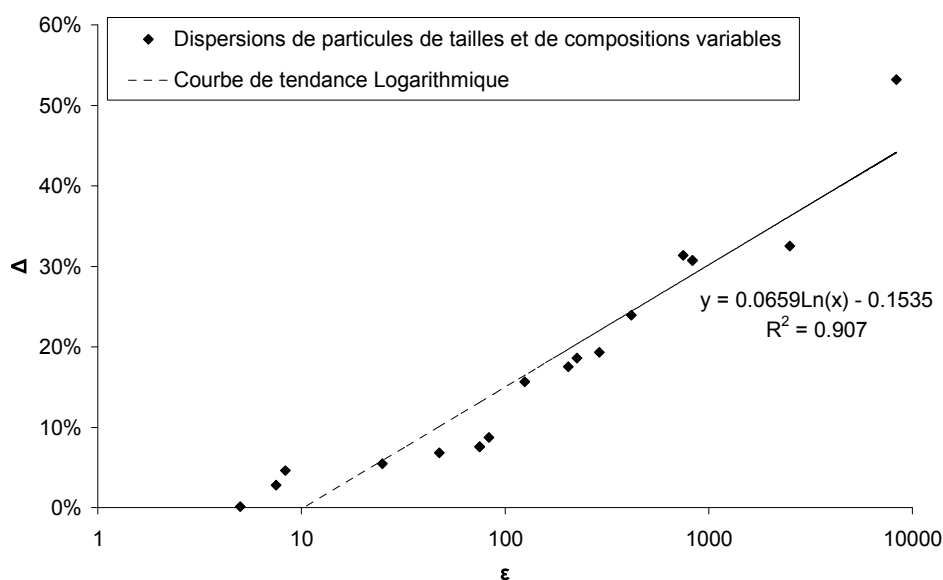


Figure 28 : Evolution du paramètre  $\Delta$  en fonction du paramètre  $\epsilon$ .

Les résultats de la Figure 28 montrent que pour des valeurs faibles de  $\epsilon$ , la quasi-totalité de l'émission à 538 nm est due à un transfert d'énergie des motifs de fluorène vers les motifs de fluorénone. Lorsque la taille des particules ou le ratio  $[ ]_{PFFO}$  augmente, la

proportion d'émission provenant directement des motifs de fluorénone croit de manière linéaire.

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions des parties précédentes. En effet, la diminution de la taille des particules ou de  $[ ]_{\text{PFFO}}$  a pour conséquence de limiter les interactions interchaînes et de favoriser les interactions intrachaînes. Ici, les interactions interchaînes correspondent à l'excitation directe de la fluorénone par l'intermédiaire des excimères de fluorénone, tandis que les interactions intrachaînes correspondent au transfert d'énergie des motifs de fluorène vers les motifs de fluorénone.

Après avoir caractérisé les dispersions à l'état liquide, ces encres vont maintenant être imprimées sur un support ligno-cellulosique.

## V. Tests d'impression

Les solutions ont été caractérisées d'un point de vue optique, à l'état solide. L'objectif étant de fonctionnaliser des supports celluloses, un procédé d'impression par flexographie a été utilisé.

Six encres ont été imprimées. Trois tailles de particules (5 nm, 50 nm et 500 nm) et deux valeurs de  $[ ]_{\text{PFFO}}$  (9% et 100%) ont été étudiées.

### A. Impression

Les différentes dispersions obtenues ont les mêmes caractéristiques physico-chimiques : un comportement newtonien avec une viscosité de 1.2 mPa.s ainsi qu'une tension de surface de 36 mN.m<sup>-1</sup>.

Afin d'obtenir une impression réussie, une base aqueuse a été ajoutée à notre formulation initiale. Ce liant a un taux de matière sèche de 70% (déterminée par évaporation à 105°C pendant 30 minutes).

L'encre finale est formée de 70% en masse de notre solution de base et de 30% de liant. Cette solution newtonienne a une tension de surface de 38 mN.m<sup>-1</sup> et une viscosité de 3.7 mPa.s.

Le support d'impression est un papier calque standard (70 µm d'épaisseur).

L'impact de la quantité d'encre déposée a aussi été étudié. Pour cela, un anilox avec deux linéatures différentes de 80 et 120 lignes/cm correspondant respectivement à un volume théorique de  $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2$  et  $10 \text{ cm}^3/\text{m}^2$  a été utilisé. De plus, le nombre d'impressions successives a varié de 1 à 4 passages.

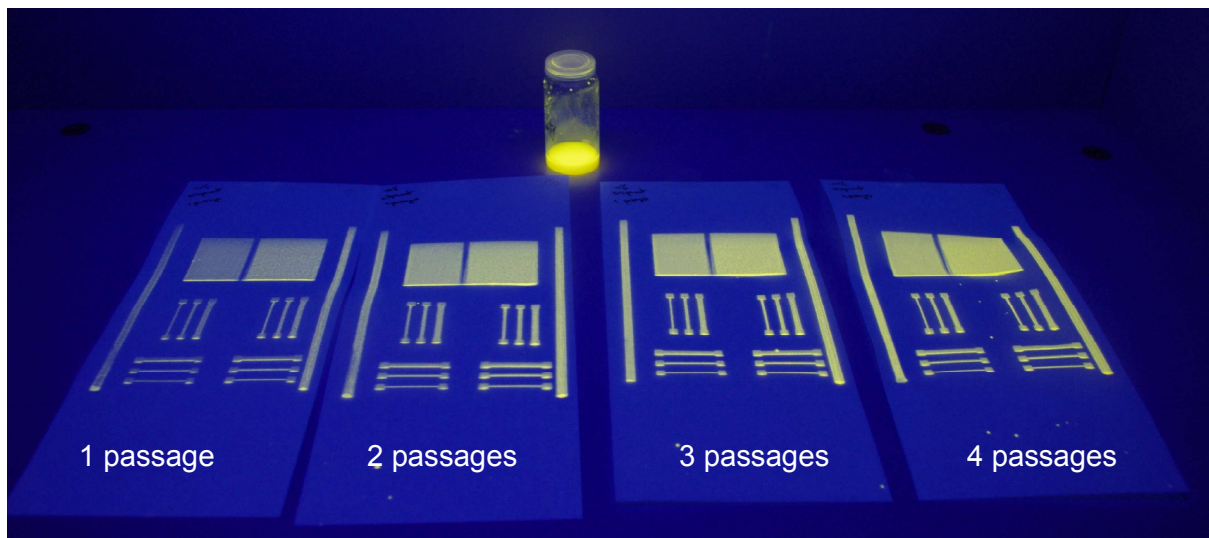


Figure 29 : Photographie sous lampe UV d'impressions photoluminescentes. [  $\eta_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille  $\sim 500 \text{ nm}$ . De 1 à 4 impressions successives ont été réalisées.

La Figure 29 présente un exemple des impressions obtenues, elle montre que plus le nombre d'impressions successives augmente, plus l'émission est importante. Ce résultat qualitatif sera quantifié par la suite grâce à des mesures de spectroscopie à fluorescence.

## B. Caractérisation des imprimés

### 1. Microscopie à fluorescence

Des mesures à l'aide d'un microscope à fluorescence ont permis de visualiser l'émission des supports imprimés. La Figure 30 présente les images des aplats obtenus pour une encre en changeant le nombre d'impressions successives.

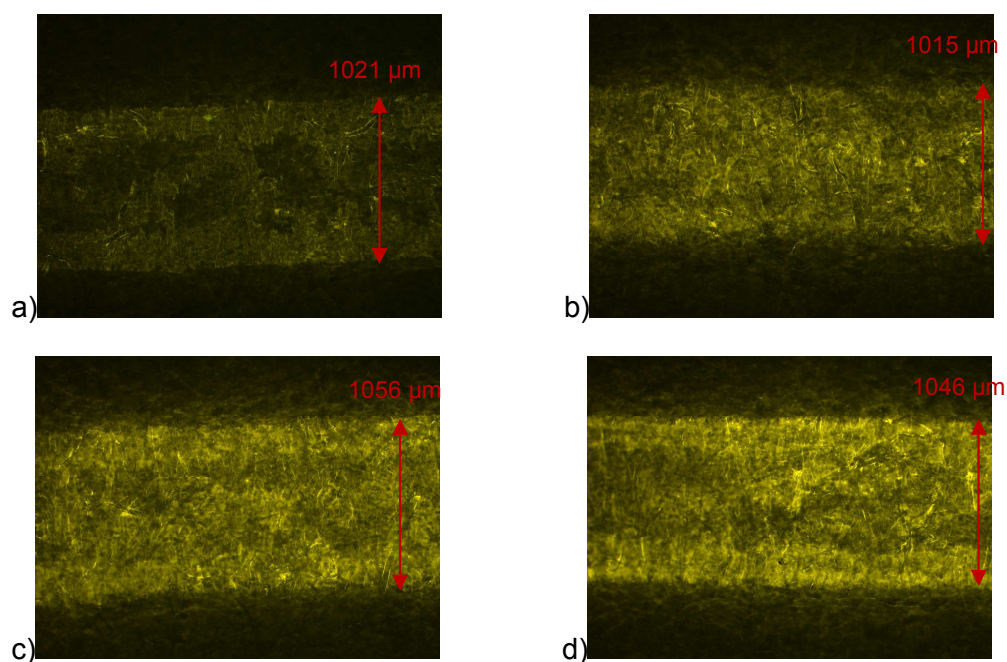


Figure 30 : Images au microscope à fluorescence. [  $J_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille des particules  $\sim 500$  nm, Anilox  $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  a) 1 passage, b) 2 passages, c) 3 passages, d) 4 passages.

Le premier constat est que plus le nombre d'impression augmente, plus l'émission obtenue est importante.

La largeur du trait d'impression sur le cliché a été fixée à 1 mm. Lors de l'impression, cette dimension a augmenté d'environ 5%. La succession d'impression n'a pas une grosse influence sur la largeur de traits.

De plus, des zones inhomogènes peuvent être observées sur certains échantillons (Figure 31).

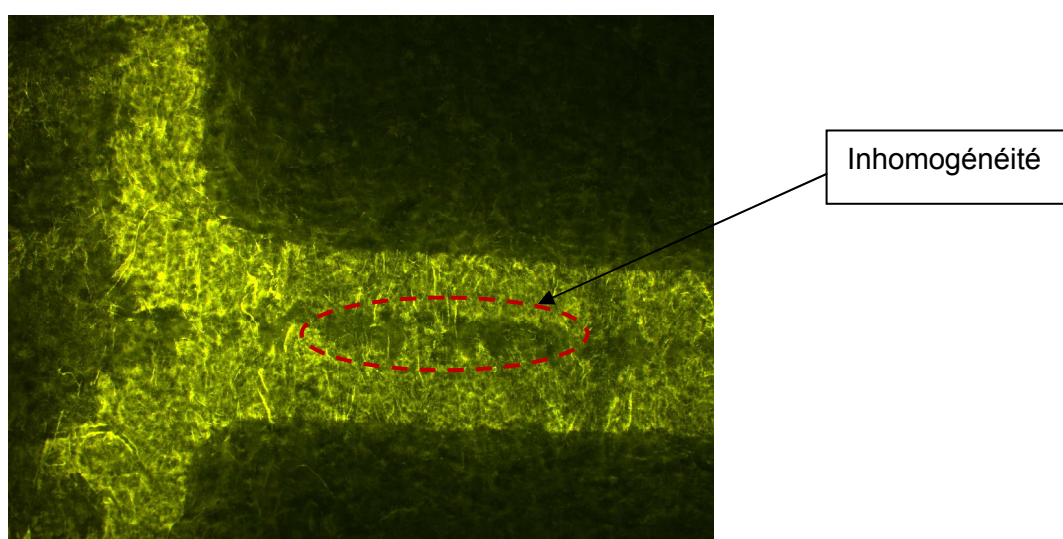


Figure 31 : Mise en évidence d'inhomogénéités d'impression. [  $J_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille des particules  $\sim 50$  nm, Anilox  $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ , 1 passage.

## 2. MEB/FEG

### a) Surface

Des mesures FEG ont également été effectuées. La Figure 32 présente les résultats obtenus pour 2 impressions : l'une pour une taille de particules de 50 nm et l'autre de 500 nm.

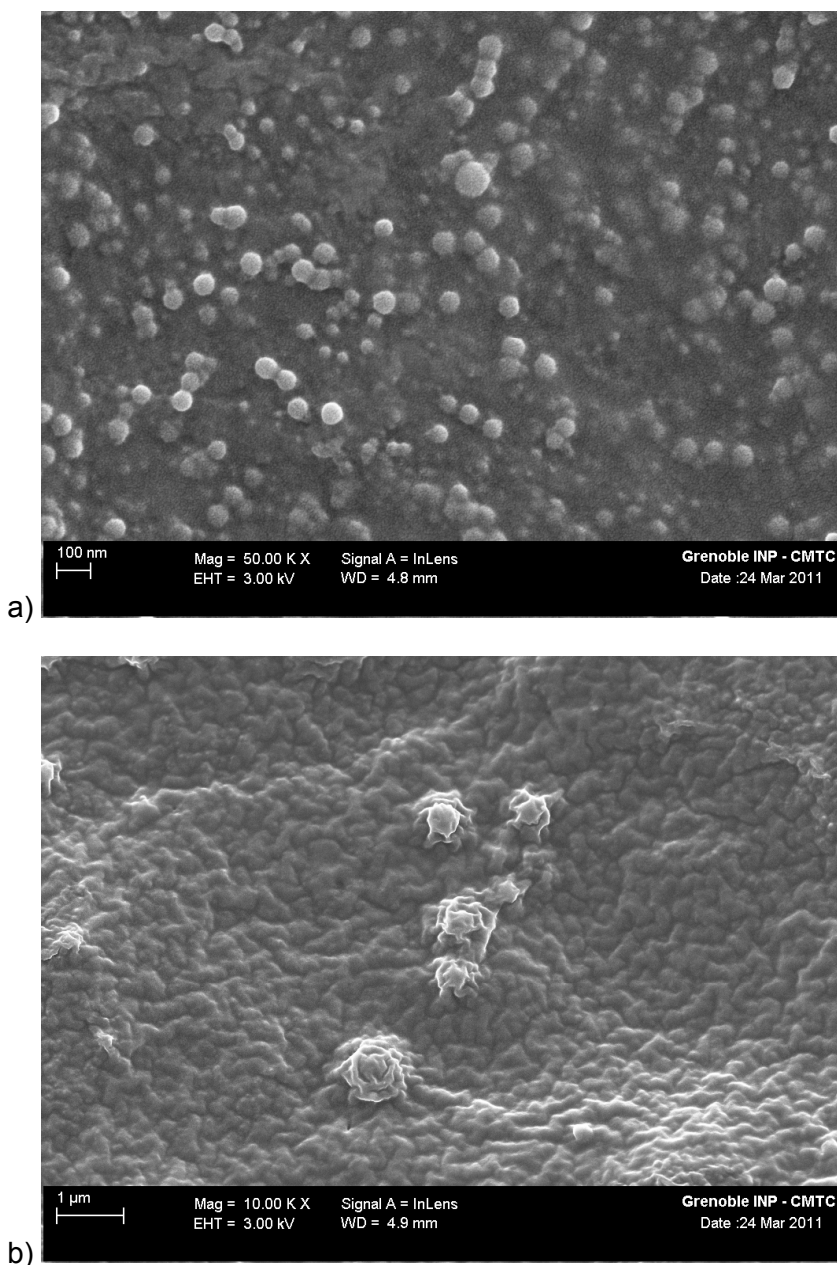


Figure 32 : Images FEG [ ]<sub>PFFO=100%</sub>, Anilox 15cm<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup> a) Taille des particules ~ 50 nm, b) Taille des particules ~ 500 nm

Les images FEG montrent deux exemples d'impressions. On remarque que pour des tailles de particules petites, le nombre de particules est important (cela est normal car la concentration massique en PFFO est constante).



### b) Epaisseur

Des mesures au MEB ont été effectuées. Même s'il n'est pas possible d'obtenir des grandeurs précises avec ce type d'appareil, cela peut donner un ordre d'idée des épaisseurs. La Figure 33 montre l'exemple d'un des supports imprimés.

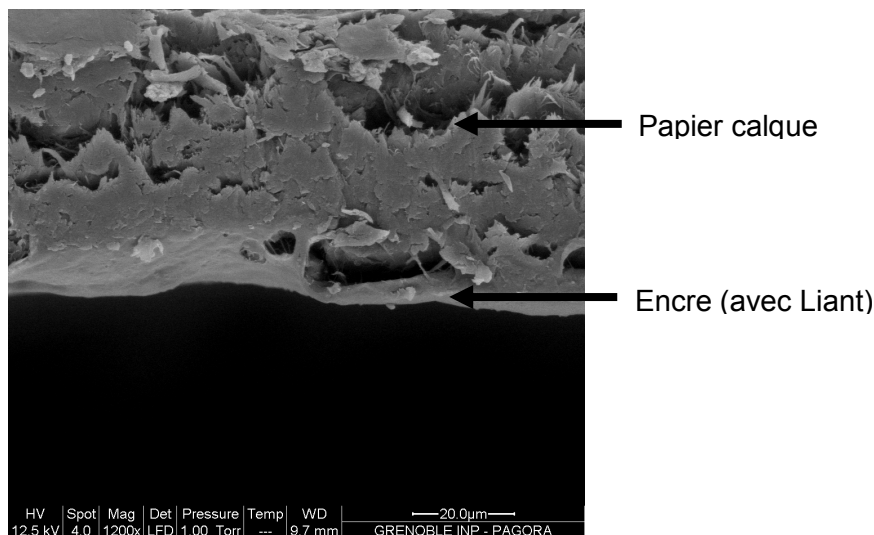


Figure 33 : Coupe MEB d'un imprimé. [  $J_{PFFO}=9\%$ , Taille des particules  $\sim 50$  nm, Anilox  $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ , 4 passages

L'image présentée sur la Figure 33 donne une épaisseur d'encre de l'ordre de la dizaine de microns.

## C. Emission des supports

Nous allons maintenant caractériser les émissions des différentes impressions à l'aide du spectromètre à fluorescence. Dans cette partie, nous nous sommes uniquement intéressés aux spectres d'émission pour une excitation à 366 nm.

### 1. Emission du papier calque

Afin de caractériser l'émission de l'encre, le support « vierge » a du être caractérisé. La Figure 34 présente l'émission des supports vierges ou couverts avec une encre « non-émisive » constituée d'eau, de HTAB et de liant (il s'agit exactement de nos encres sans les particules de polymère). Ici, contrairement aux cas précédents, il n'y a pas eu de normalisation des spectres.

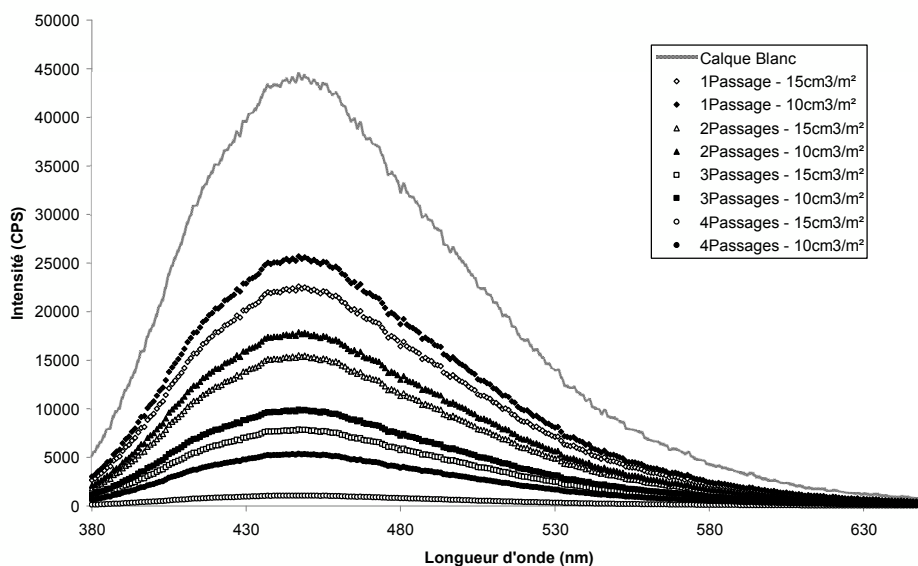


Figure 34 : Spectres d'émission des supports imprimés avec l'encre « non-émissive ».

Le calque vierge présente une émission vers 450 nm lorsqu'il est excité à 366 nm. De plus le liant déposé sur la papier entraîne une limitation de cette émission parasite.

La Figure 35 présente l'atténuation de l'émission du calque en fonction du nombre d'impressions et du volume de l'anilox.

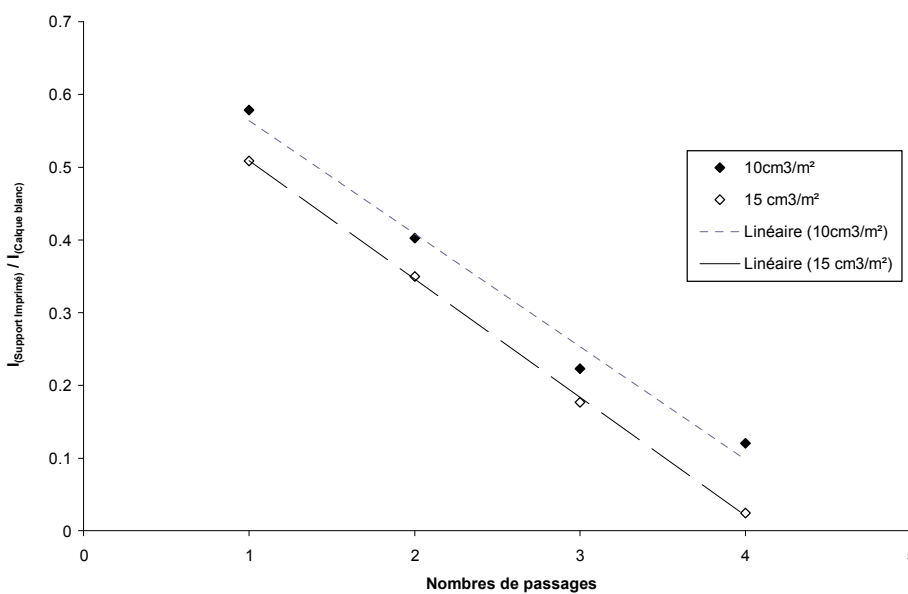


Figure 35 : Atténuation de l'émission du calque en fonction du volume de l'anilox et du nombre d'impressions.

On constate tout d'abord que plus le nombre d'impressions augmente, plus l'émission du support diminue. On remarque même une tendance linéaire. Ce constat est valable pour les deux volumes d'anilox utilisés. De plus, on note que l'utilisation d'un anilox plus important permet une atténuation plus forte. Ceci est normal, car la quantité d'encre déposée est plus grande.

La limitation de l'émission du calque par le liant peut se faire par deux moyens. Dans le premier cas, le liant absorbe l'excitation à 366 nm et le calque est donc moins excité et l'émission est donc diminuée. Dans le second cas, le liant absorbe surtout l'émission du calque vers 450 nm. Pour cela, l'absorbance du liant a été mesurée (Figure 36).

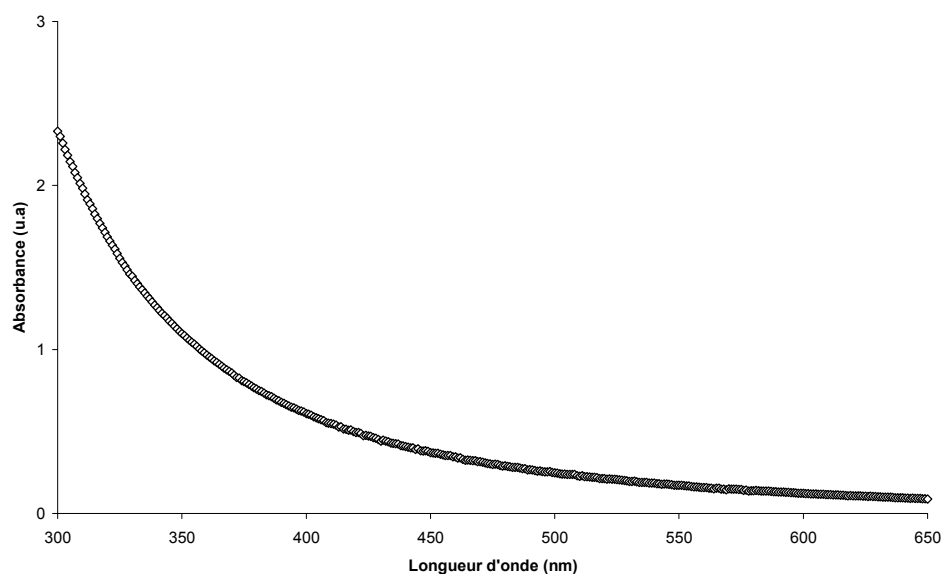


Figure 36 : Spectre d'absorbance du liant

Grâce à ce résultat, on peut noter que le liant limite l'émission du calque en absorbant principalement l'excitation à 366 nm. Cependant, le liant absorbe aussi une partie de l'émission du calque vers 450 nm, même si cela est moins important.

Après avoir déterminé l'émission du calque pour les différentes conditions, nous allons maintenant examiner les émissions des supports imprimés photoluminescents.

## 2. Emission des supports imprimés

Dans cette partie, les spectres présentés correspondent à l'émission uniquement de l'encre lumineuse déposée sur le support. Cela correspond à l'émission totale à laquelle l'émission du calque a été soustraite.

La Figure 37 montre l'exemple des impressions avec l'encre ayant les paramètres suivants :  $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$  et taille des particules  $\sim 500$  nm. Les paramètres étudiés ont été le volume théorique de l'anilox (10 ou 15  $\text{cm}^3/\text{m}^2$ ), ainsi que le nombre d'impressions successives.

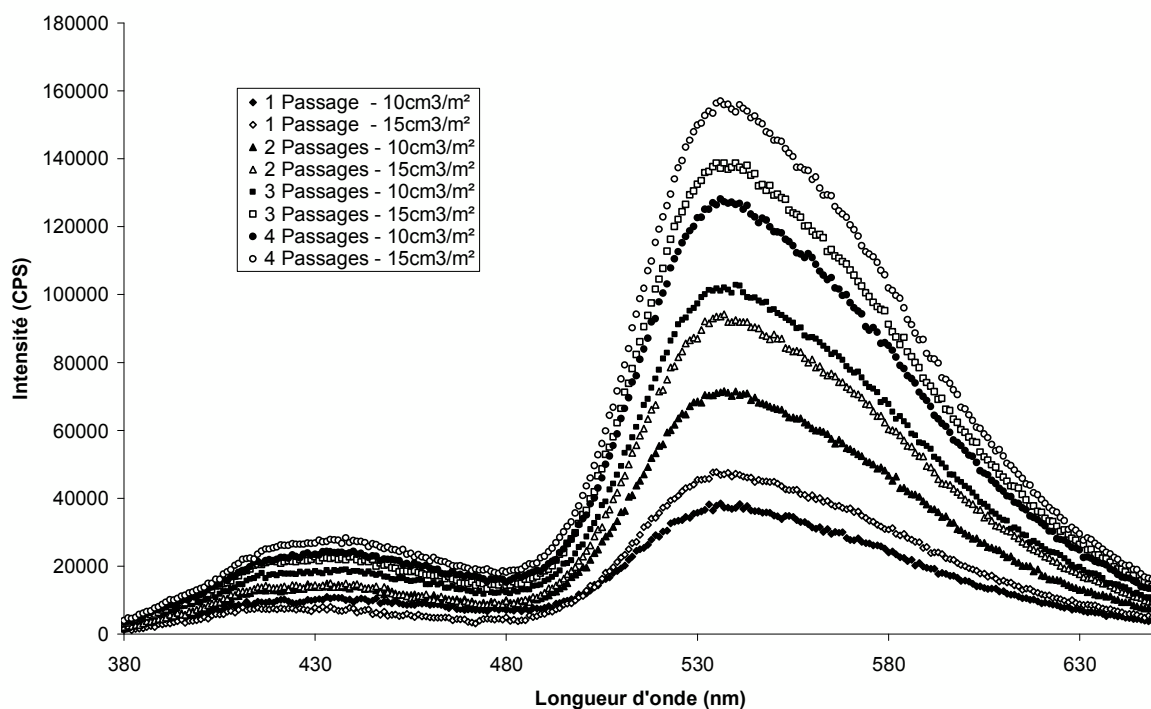


Figure 37 : Spectres d'émission des supports imprimés pour une excitation à 366 nm.  $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ , Taille des particules  $\sim 500$  nm

On peut constater sur cet exemple que :

- Plus on augmente le nombre de passages, plus l'émission de l'encre est importante
- Avec un anilox plus important, l'émission est plus importante

Ces deux résultats sont cohérents dans le sens où l'augmentation du nombre de passages et du volume de l'anilox correspond à une quantité de PFFO déposée supérieure. Ces conclusions ont été constatées pour toutes les encres.

L'intensité générale de l'émission des différents supports a été examinée. Maintenant, nous allons tenter de quantifier cette intensité en fonction de la quantité de polymère actif (c'est à dire le PFFO) utilisé.

Pour la quantification de l'intensité, il s'agira simplement d'avoir l'intensité totale (par intégration) sur la gamme du spectre qui nous intéresse. Trois mesures seront effectuées : l'intensité correspondant au pic du monomère (Eq.8), celle correspondant au pic de

l'excimère (Eq.9) et l'intensité totale correspondant à la somme des deux précédentes (Eq.10).

$$I_M = \int_{380}^{485} CPS(\lambda).d\lambda \quad \text{Eq. 8}$$

$$I_E = \int_{485}^{650} CPS(\lambda).d\lambda \quad \text{Eq. 9}$$

$$I_T = I_M + I_E = \int_{380}^{650} CPS(\lambda).d\lambda \quad \text{Eq. 10}$$

La quantification de la quantité de PFFO sur le support peut être déterminée grâce aux différents paramètres du process, que sont la concentration originelle du PFFO dans le chloroforme, le ratio  $V_{Eau}/V_{Chloroforme}$ , la taille des particules, le ratio  $[ ]_{PFFO}, \dots$

Lors d'une impression par procédé flexographie, il est généralement admis que la répartition de l'encre lors d'un transfert est égale à 50% [31]. Ici, on a donc un rendement de l'ordre de 25% (2 transferts : de l'anilox au cliché et du cliché au support).

La quantité de PFFO a ainsi été déterminé grâce à l'Eq.11.

$$Q_{PFFO} = V_{Part.} [ ]_{PFFO} [ ]_{Part.} [ ]_{MiniE.} \eta_{Imp.} V_{Anilox} S_{Mesure} N \quad \text{Eq. 11}$$

Avec :

- $Q_{PFFO}$  , la quantité de PFFO en mg
- $V_{Part}$  , le volume d'une particule en  $cm^3$
- $[ ]_{PFFO}$  , le ratio de PFFO dans une particule (sans unité)
- $[ ]_{Part.}$  , la concentration en particules dans un volume d'encre en  $mg.cm^{-3}$
- $[ ]_{MiniE.}$  , le ratio entre le volume de la dispersion et le volume d'encre total (Rappel : un liant a été ajouté à la formulation à hauteur de 30%)
- $\eta_{Imp.}$  le rendement de transfert d'encre entre l'anilox et le support (25%)
- $V_{Anilox}$  , le volume de transfert théorique de l'anilox pour une surface donnée en  $cm^3.m^{-2}$
- $S_{Mesure}$  , la surface de mesure de l'échantillon excitée dans le spectromètre en  $m^2$

-  $N$ , le nombre d'impressions

Les résultats sont présentés sur les figures suivantes.

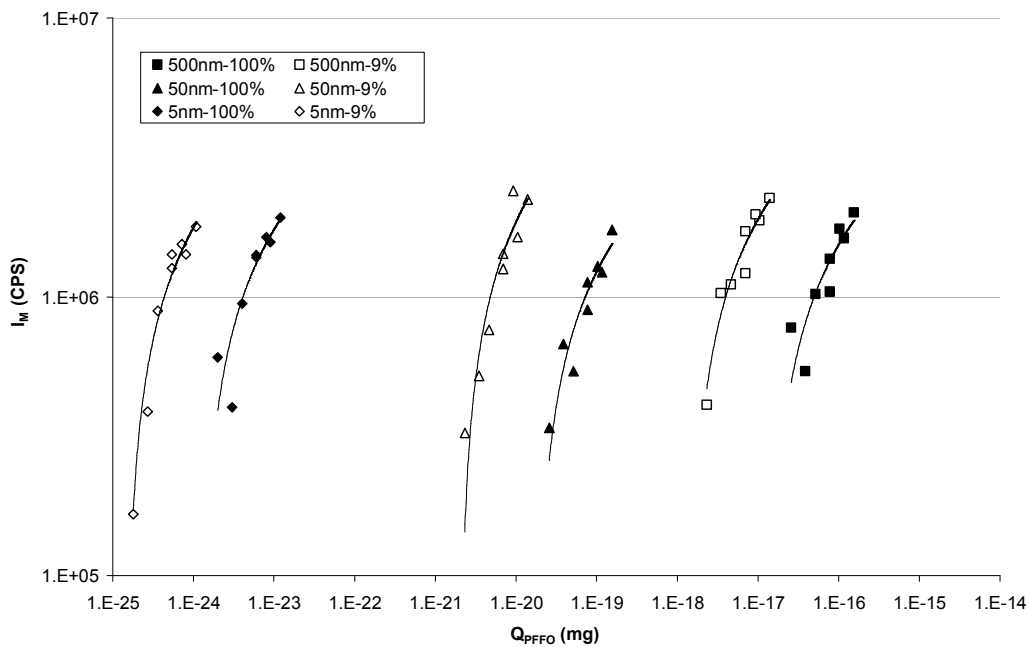


Figure 38 : Evolution de  $I_M$  selon la quantité de PFFO présente sur le support pour différentes tailles de particules et différentes valeurs de  $[ ]_{PFFO}$ .

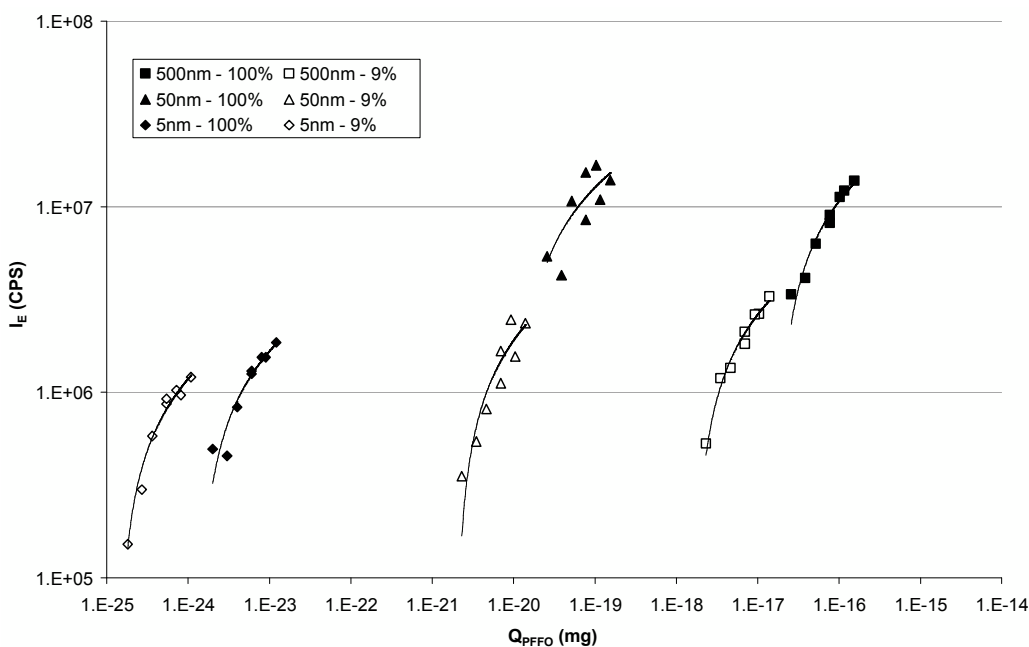


Figure 39 : Evolution de  $I_E$  selon la quantité de PFFO présente sur le support pour différentes tailles de particules et différentes valeurs de  $[ ]_{PFFO}$ .

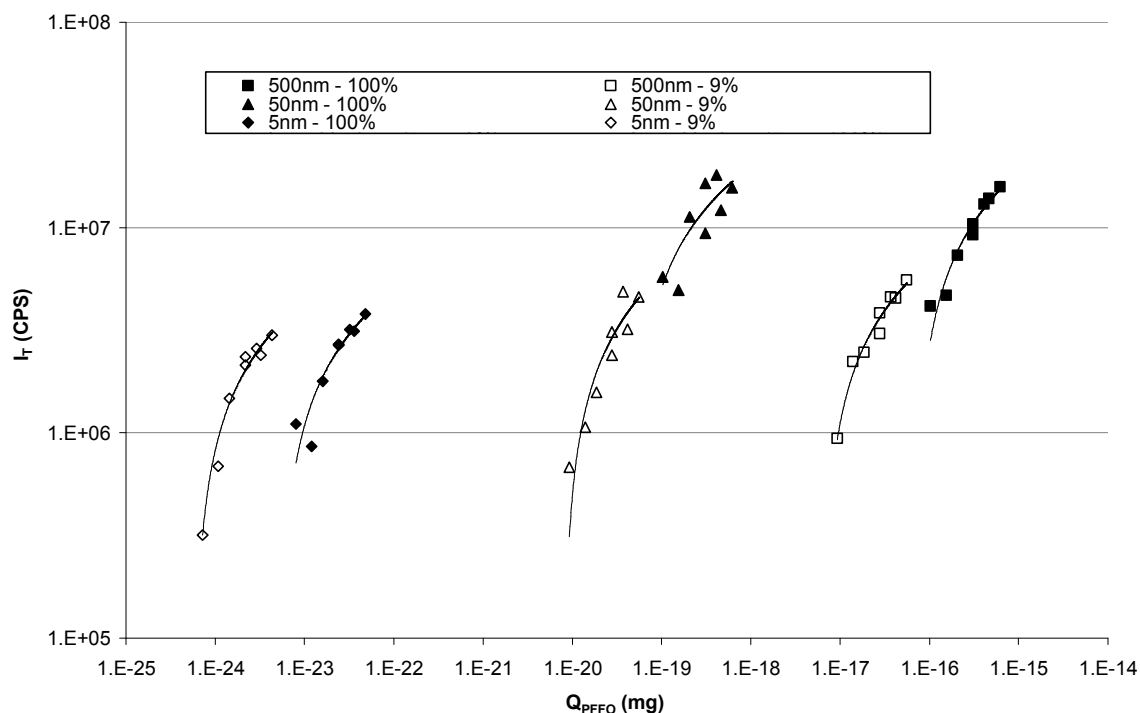


Figure 40 : Evolution de  $I_T$  selon la quantité de PFFO présente sur le support pour différentes tailles de particules et différentes valeurs de  $[ ]_{PFFO}$ .

D'une manière générale, on peut noter que l'émission suit une évolution logarithmique et non pas linéaire lorsque le nombre d'impression ou le volume de l'anilox augmente. Cette évolution est facilement explicable et est liée à la présence du liant. Avec l'accumulation d'encre déposée, le volume (et donc l'épaisseur) de liant est augmenté. Cette dernière va donc atténuer l'intensité de l'excitation qui pourra parvenir aux particules situées dans les niveaux les plus bas. L'émission finale sera donc plus faible que si le liant n'était pas là.

Si l'on examine d'abord l'intensité émise pour l'émission «bleue» (Figure 38), on constate que plus la taille des particules et  $[ ]_{PFFO}$  sont faibles, meilleure est l'efficacité d'émission (pour une quantité de PFFO donnée). On peut presque voir que les 6 encres ont une intensité d'émission semblable, alors que la quantité de PFFO est divisée jusqu'à  $10^6$  fois.

Pour l'émission jaune, l'intensité cumulée est un peu plus importante pour les encres avec des tailles de particules et un ratio  $[ ]_{PFFO}$  important. Cependant, si l'on compare par rapport à la quantité de PFFO utilisée, là aussi, l'émission est plus efficace pour les particules de faible taille avec peu de PFFO.

Ces résultats généraux peuvent être expliqués grâce au phénomène de *quenching* (ou écrantage). En effet, dans les grosses particules, les molécules de PFFO vont émettre (à 413 ou 538 nm), mais les molécules avoisinantes vont absorber cette émission (voir Figure 3

pour les spectres d'absorbance). Il y a alors une perte de l'émission qui au lieu d'être « expulsée » vers l'extérieur, est « consommée ».

Ceci est d'autant plus vrai avec des ratios  $[ ]_{\text{PFFO}}$  importants. En effet, le CAB n'absorbe pas les émissions dues au PFFO (il absorbe vers 200nm), donc les pertes sont donc beaucoup plus faibles.

## VI. Analyse colorimétrique

La couleur est une sensation créée par l'interaction lumière-matière, détectée par les yeux et perçue par le cerveau. Là où il n'y a pas de rayonnement contenu dans la gamme de longueurs d'onde visibles, il n'y a pas de couleurs. La rétine, d'une épaisseur approximative de 250  $\mu\text{m}$ , est la partie photosensible de l'œil, et ceci, grâce aux cellules nerveuses photoréceptrices qu'elle contient. Ces cellules qui se divisent en deux catégories (les bâtonnets et les cônes) ont pour rôle de transformer les photons absorbés en signaux bioélectriques. Il existe trois types de cônes, nommés *S*, *M* et *L* pour «Short », « Medium », et « Long ». Ainsi, les cônes *S* sont sensibles aux courtes longueurs d'onde plutôt présentes dans la zone « bleue » du spectre visible avec un maximum de sensibilité autour de 420 nm. Les cônes *M* sont les plus sensibles dans la partie « verte » du spectre visible. Leur maximum de sensibilité se situe à 530 nm environ. Enfin, les cônes *L* sont sensibles aux grandes longueurs d'onde dans le « rouge » et leur maximum de sensibilité se situe aux alentours de 560 nm. Grâce à ces différentes réponses spectrales, les cônes sont responsables de la vision des couleurs.

La Commission internationale de l'éclairage (CIE) s'est intéressée dès les années 1920 à l'élaboration d'un système de modélisation colorimétrique de l'œil humain. En 1931, elle a repris les travaux menés par William David Wright et John Guild et a défini un ensemble de trois fonctions colorimétriques,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$ , (Figure 41a) [32][33][34]. Ces trois fonctions peuvent être interprétées comme les courbes de sensibilité spectrale de trois détecteurs de lumière. Ce sont ces valeurs normalisées qui définissent l'observateur de référence colorimétrique CIE 1931 XYZ.



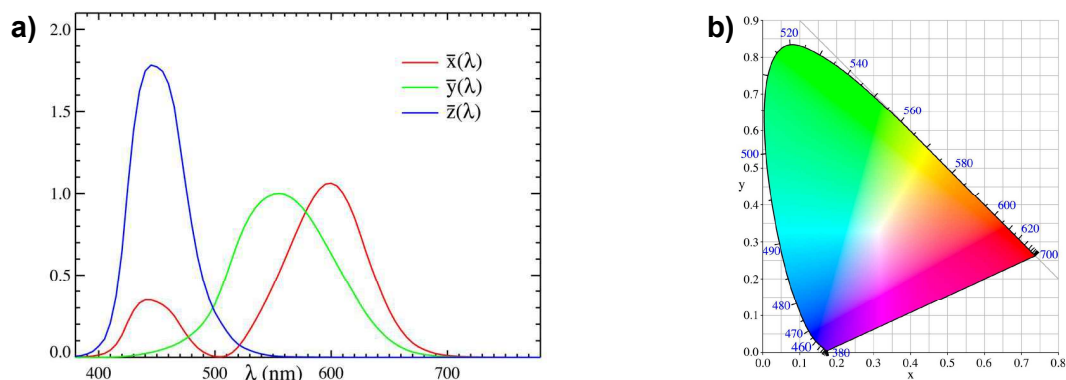


Figure 41 : a) Fonctions colorimétriques [35], b) Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ [36]

Les primaires X, Y et Z associées à ces fonctions s'expriment par :

$$\begin{aligned}
 X &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot d\lambda \\
 Y &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot d\lambda \\
 Z &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 12}$$

avec  $I(\lambda)$ , intensité spectrale de l'émission.

Les coordonnées chromatiques x, y et z s'expriment alors comme :

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\
 y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \\
 z &= \frac{Z}{X + Y + Z}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 13}$$

Un exemple de représentation visuelle du diagramme de chromaticité associé est représenté sur la Figure 41b.

## A. Etude des encres liquides

A l'aide des équations 12 et 13, les coordonnées chromatiques des différents spectres obtenus ont été calculées. Tout d'abord, les diagrammes chromatiques pour les encres liquides ont été tracés. La Figure 42a montre l'influence de la taille des particules et la Figure 42b, celle de la composition des particules en PFFO.

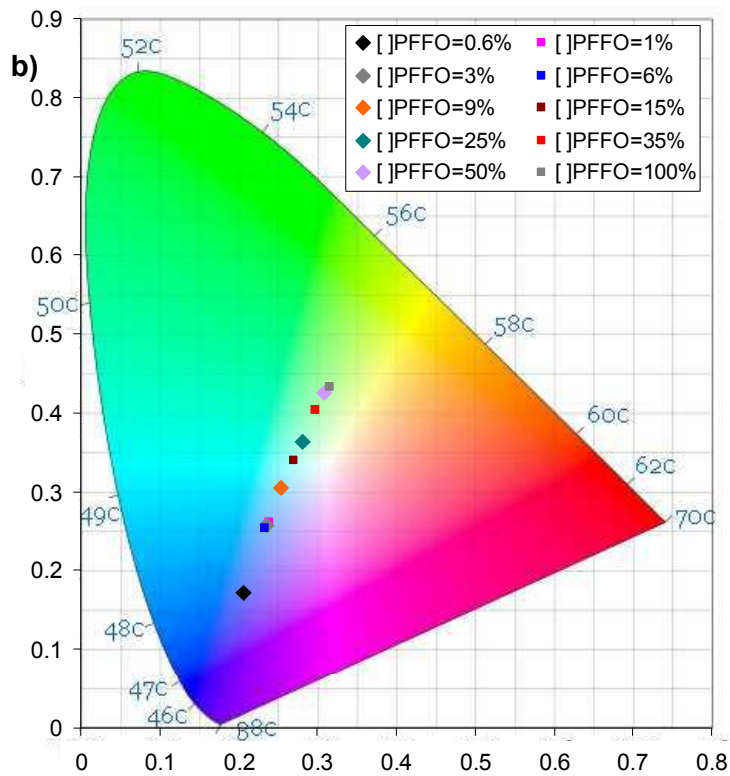
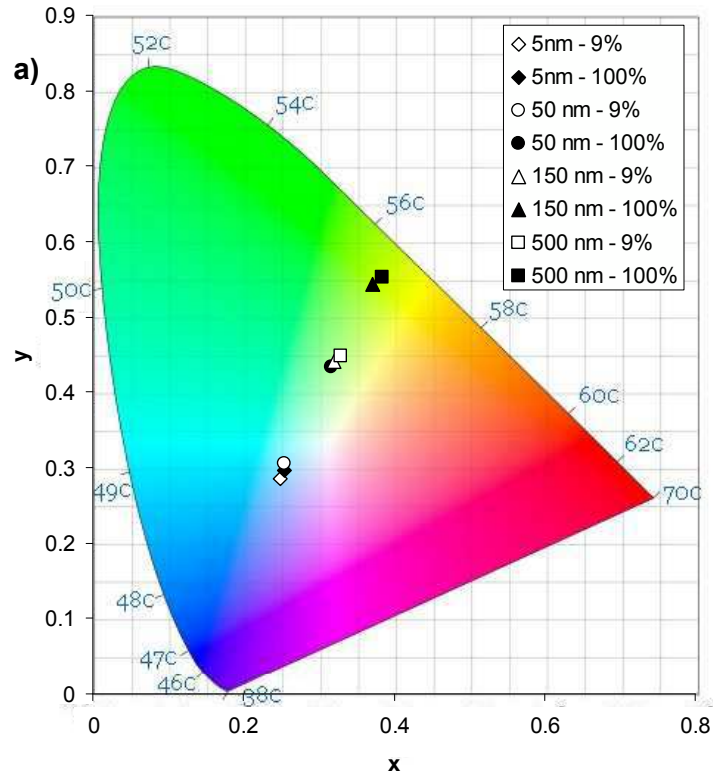


Figure 42 : a) Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Influence de la taille des particules ; b) Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Influence du ratio [ ]<sub>PFFO</sub> – Taille des particules ~ 50 nm

Ces deux figures confirment un résultat déjà constaté auparavant. Lorsque la formation d'excimères est inexistante voire faible (petite taille de particule et ratio  $[ ]_{PFFO}$  faible), l'émission est de couleur bleue. Lorsque cette formation augmente (taille de particule importante et ratio  $[ ]_{PFFO}$  fort), l'émission tend vers le jaune. La Figure 43 présente sur un même diagramme chromatique l'ensemble des différentes encres formulées.

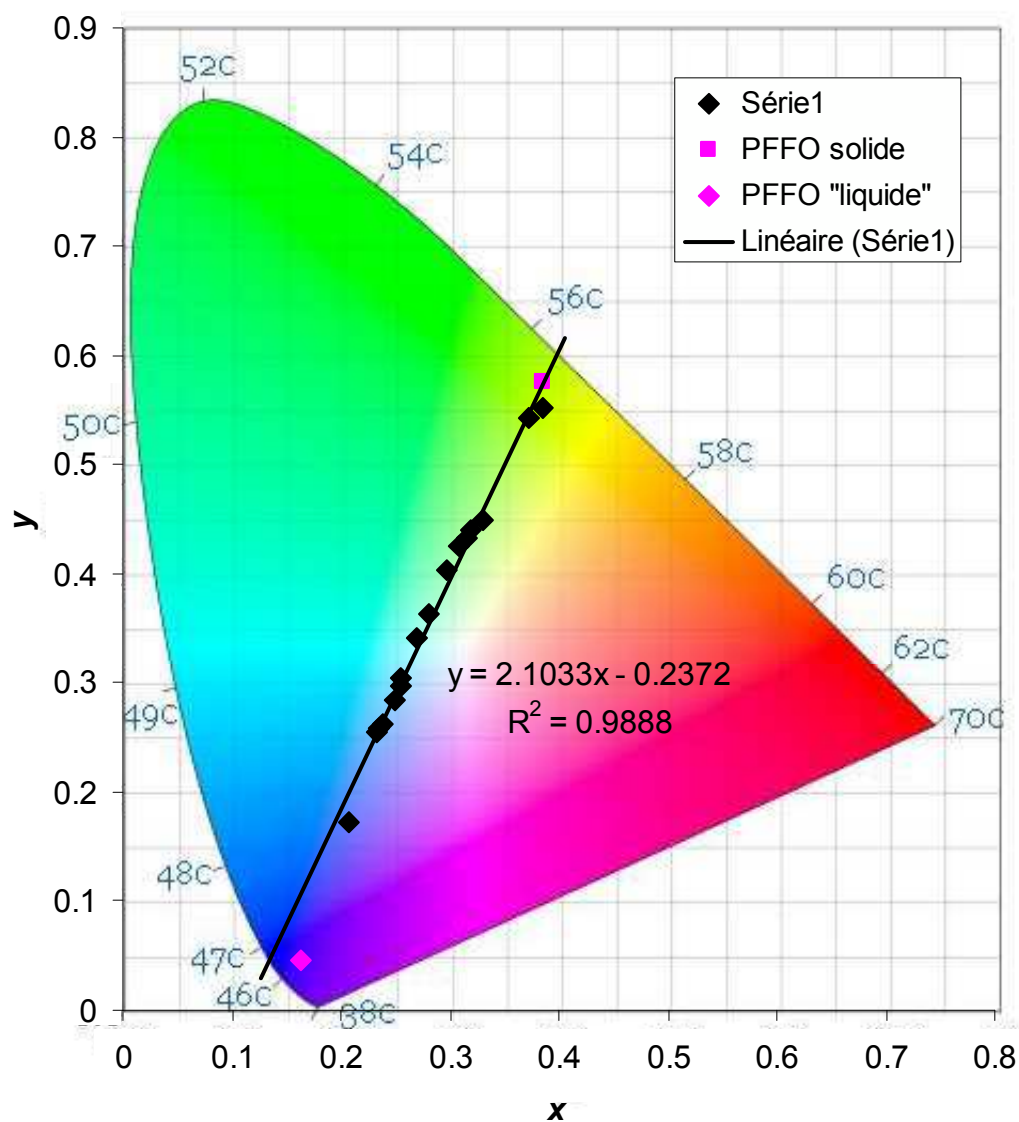


Figure 43 : Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Taille de particules variant de 5 à 500 nm –  $[ ]_{PFFO}$  variant de 0.6% à 100%

Tous les points (correspondant chacun à une encre) peuvent être reliés par une droite. Ce résultat est très important. En effet, le diagramme chromatique XYZ 1931 a la propriété suivante : Si deux points de couleur sont choisis sur le diagramme chromatique,

alors toutes les couleurs qui sont sur le segment entre les deux points peuvent être formées en mélangeant ces deux couleurs.

Dans ce cas, cela signifie en théorie que toutes les couleurs d'émission des différentes encres pourraient être obtenues par simple combinaison des deux sources les plus extrêmes. Il est également intéressant de noter que le point d'émission du PFFO à l'état solide est présent sur la droite précédemment définie. Il peut être constaté que l'émission du PFFO solide est relativement proche de celle de certaines encres.

## **B. Etude des imprimés et comparaison avec les encres liquides**

Dans cette partie, les supports imprimés ont été comparés avec les encres qui ont servi à l'impression. On rappelle que trois tailles de particules (5, 50 et 500 nm) et deux compositions ( $[ ]_{\text{PFFO}}=9\%$  et  $[ ]_{\text{PFFO}}=100\%$ ) ont été utilisées. Pour l'impression d'une encre, huit imprimés ont été obtenus (un anilox avec deux linéatures différentes et un nombre d'impressions successives allant de 1 à 4). Pour l'impression avec une encre fixée, les valeurs  $x$  et  $y$  correspondent à la moyenne des  $x$  et  $y$  de chaque imprimé. Un écart-type a ainsi pu être défini.

La Figure 44 présente les résultats obtenus dans le domaine chromatique CIE XYZ 1931.

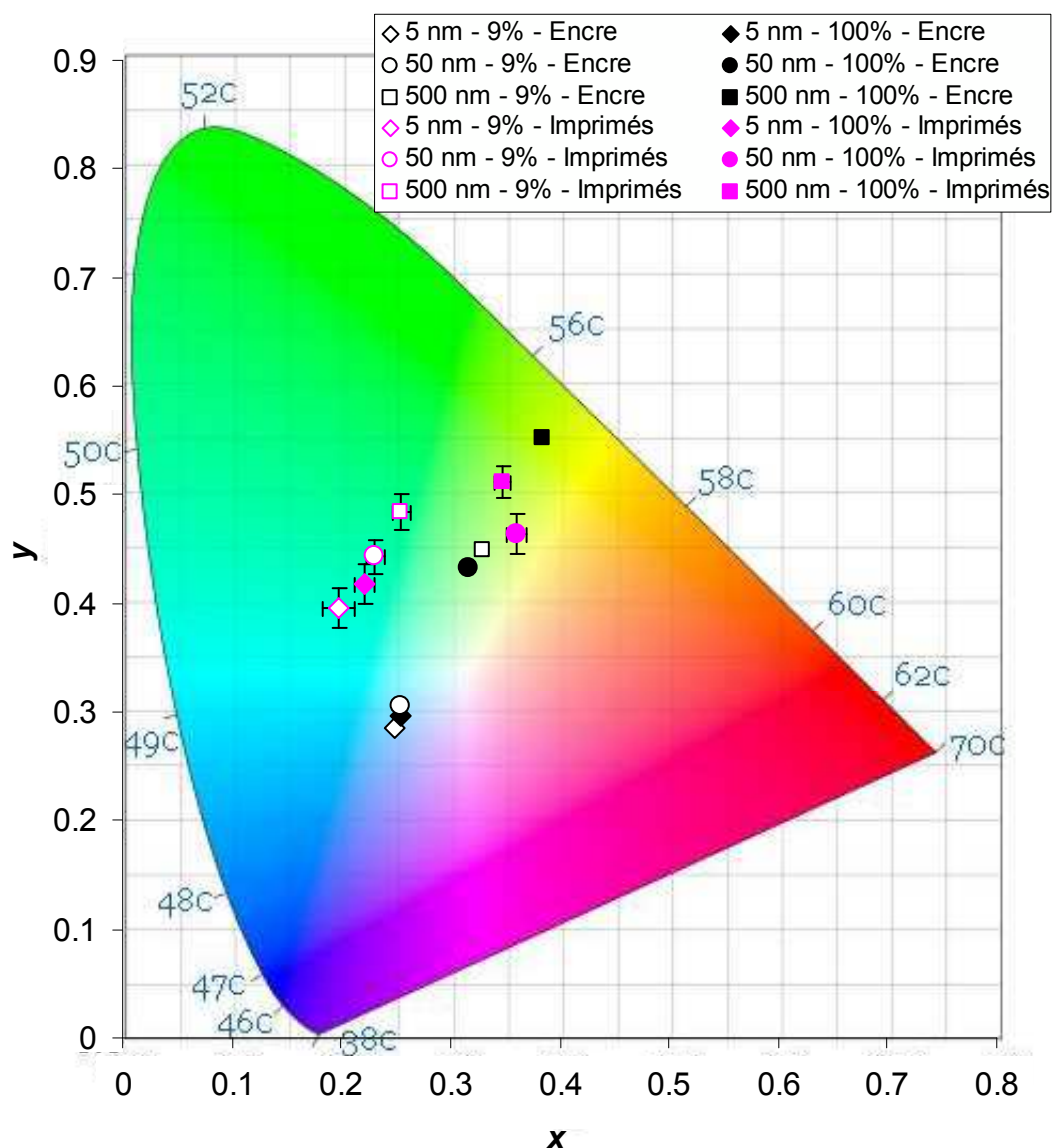


Figure 44 : Diagramme chromatique CIE 1931 XYZ – Comparaison entre les encres à l'état liquide et les supports imprimés par ces mêmes encres

Les résultats de la Figure 44 montrent que la couleur de l'émission pour une encre donnée est très différente si elle est à l'état liquide ou imprimée sur un support. Cependant, plus la taille des particules est faible, plus la couleur d'émission tend vers le bleu, et ceci que l'encre soit liquide ou imprimée. De même plus le ratio  $[ ]_{PFFO}$  est faible, plus l'émission tend vers le bleu. Ces résultats ont déjà été observés lors des mesures de spectroscopie et sont dus aux agrégats de fluorénone qui émettent dans le jaune. Il a été vu sur la Figure 43 que toutes les encres à l'état liquide se trouvaient sur une même droite. Pour les supports imprimés, cela n'est pas le cas.

Diverses explications peuvent être apportées pour expliquer cette différence d'émission pour une même encre entre son état liquide et à l'état imprimée. Tout d'abord, lors de l'impression, un liant a été ajouté pour améliorer la qualité de l'impression. Ce liant n'a aucune propriété de photoluminescence, mais il absorbe cependant les longueurs d'onde les plus faibles (Figure 36). Ainsi, une partie des faibles longueurs d'onde est absorbée par le liant que ce soit lors de l'excitation ou lors de la ré-émission ce qui entraîne un décalage de la couleur d'émission.

Une autre possibilité peut être le fait que les particules passent d'un état de dispersion aqueuse à un état solide. En effet, il a été vu que la température de transition vitreuse du PFFO était faible (-20°C). Une réorganisation au sein de particules peut donc se produire lors de la phase d'évaporation de l'eau. Cette réorganisation au sein des particules peut alors entraîner un changement de la couleur d'émission.

## **VII. Indélébilité**

Une application potentielle de ce type d'encre photoluminescente est la sécurité. Dans ce cas, l'impression se doit d'être indélébile. Pour cela, des tests ont été effectués :

- soit sur les supports cellulose imprimés avec la formulation complète (eau + particules + tensioactifs + liant)
- soit sur les supports cellulose sur lesquels les dispersions initiales ont été déposées sans le liant (eau + particules + tensioactifs)

Les solvants peuvent être classés selon leur structure moléculaire ou selon leur composition. Les tests ont été effectués avec les solvants suivants : Eau, Ethanol, Acétone, Hexane, Chloroforme. Le classement de chaque solvant a été présenté dans le Tableau 2. Avec ces cinq solvants, différentes familles sont ainsi représentées.

	Eau	Ethanol	Acétone	Hexane	Chloroforme
Structure moléculaire du solvant	Solvant protique polaire	Solvant protique polaire	Solvant aprotique polaire	Solvant apolaire	Solvant apolaire
Composition du solvant	Solvant inorganique	Solvant organique oxygéné	Solvant organique oxygéné	Solvant organique hydrocarbure	Solvant organique halogéné

Tableau 2 : Classement des solvants utilisés selon leur structure moléculaire et leur composition

Les supports ont été frottés avec un chiffon tout usage qui a été imbibé de solvant. Le Tableau 3 présente les résultats obtenus. Il a été constaté que la taille et la composition des particules n'avait aucune influence sur l'indélébilité ou non des supports.

	Eau	Ethanol	Acétone	Hexane	Chloroforme
Indélébilité du support imprimé avec le liant	Totale	Forte	Forte	Nulle	Nulle
Indélébilité du support avec dispersion sans le liant	Totale	Forte	Forte	Faible	Faible

Tableau 3 : Indélébilité des supports (avec ou sans liant) soumis à différents solvants

Quel que soit l'échantillon, l'encre est indélébile si le solvant est de l'eau. Dans le cas de l'éthanol et de l'acétone, l'encre n'est pas totalement indélébile, mais une majorité de l'encre reste adhérente au support. Dans le cas de l'hexane et du chloroforme, l'encre ne peut pas être considérée comme indélébile.

Cependant, même si les résultats sont sensiblement les mêmes, il est important de faire la différence entre les mesures sur le support imprimé avec le liant et le support sans liant. En effet, dans le premier cas, les nanoparticules étant enveloppées par le liant, l'indélébilité de l'encre sera uniquement due au maintien de l'adhésion entre le liant et le support cellulosique.

Dans le second cas, l'adhésion de l'encre se fait par adsorption des particules sur les fibres cellulosiques. Ce phénomène a déjà été constaté par Sarrazin [37]. En effet, les fibres cellulosiques possèdent un caractère anionique et une forte adhésion des nanoparticules est possible grâce au tensioactif cationique (HTAB).



## Conclusion

Dans cette partie, l'utilisation de nanoparticules photoluminescentes à base de 2,7-poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) (PFFO) a été étudiée. L'ajout d'un polymère dérivé de cellulose (acétate butyrate de cellulose (CAB)) au sein des particules de PFFO a été effectué. Des dispersions stables de nanoparticules de PFFO et de mélanges PFFO/CAB avec une taille de particules variant entre 5 et 500 nm ont été obtenues avec l'utilisation d'un tensioactif cationique (hexadecyltrimethylammonium bromide).

L'influence de la taille des particules et du ratio  $[ ]_{PFFO} \left( [ ]_{PFFO} = \frac{M_{PFFO}}{M_{PFFO} + M_{CAB}} \right)$  sur

les spectres d'émission des dispersions a été examinée. Deux pics principaux d'émissions ont été observés. Le premier vers 413 nm est dû aux motifs de fluorène, tandis que le second (vers 538 nm) est dû à l'émission d'agrégats de fluorénone (phénomène de  $\pi$ -stacking).

Une faible taille de particules (et/ou un faible ratio  $[ ]_{PFFO}$ ) a permis, grâce à une limitation des interactions interchaînes, de réduire l'émission jaune due aux excimères de fluorénone.

Une étude des spectres d'excitation des différentes dispersions a permis de mettre en évidence le phénomène de transfert d'énergie entre les motifs de fluorène et de fluorénone pour l'émission de ces derniers. De plus, une quantification de ce transfert d'énergie (par rapport à l'excitation directe des motifs de fluorénone) a été effectuée.

L'analyse des propriétés physico-chimiques de ces dispersions a montré qu'elles étaient compatibles en terme de tension superficielle et viscosité à celles de certaines encres. Des essais d'impression flexographiques ont confirmé ce résultat. Les supports imprimés ont été caractérisés et l'émission de ces derniers a pu être quantifiée.

Une comparaison des couleurs d'émission entre les supports imprimés et les encres originelles a pu être effectuée grâce à l'utilisation de l'espace chromatique CIE 1931 XYZ. Des différences notables ont pu être observées. Elles peuvent être dues soit à au liant ajouté dans la formulation pour l'amélioration de l'impression, soit à une modification interne des nanoparticules lors de la phase d'évaporation.

Pour finir, des tests d'indélébilité ont été réalisés sur les différents supports imprimés. Les impressions résistent totalement à l'eau. Le liant agissant comme enveloppe pour les nanoparticules, la résistance de l'imprimé à différents solvants dépendra de la résistance du liant à ces solvants.

## Bibliographie

- [1] K. Landfester, « The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions », *Advanced Materials*, vol. 13, n°. 10, p. 765-768, 2001.
- [2] S. Desgouilles et al., « The Design of Nanoparticles Obtained by Solvent Evaporation: A Comprehensive Study », *Langmuir*, vol. 19, n°. 22, p. 9504-9510, oct. 2003.
- [3] K. Landfester et al., « Semiconducting Polymer Nanospheres in Aqueous Dispersion Prepared by a Miniemulsion Process », *Advanced Materials*, vol. 14, n°. 9, p. 651-655, 2002.
- [4] K. Landfester, J. Eisenblätter, et R. Rothe, « Preparation of polymerizable miniemulsions by ultrasonication », *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 1, n°. 1, p. 65-68, janv. 2004.
- [5] P. A. Lovell et M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley, 1997.
- [6] K. Landfester, « On the Stability of Liquid Nanodroplets in Polymerizable Miniemulsions », *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 23, n°. 1-3, p. 167-173, 2002.
- [7] P. Sarrazin, D. Chaussy, L. Vurth, O. Stephan, et D. Beneventi, « Surfactant (TTAB) Role in the Preparation of 2,7-Poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) Nanoparticles by Miniemulsion », *Langmuir*, vol. 25, n°. 12, p. 6745-6752, juin 2009.
- [8] K. Landfester, « Recent developments in miniemulsions - Formation and stability mechanisms », *Macromolecular Symposia*, vol. 150, n°. 1, p. 171-178, 2000.
- [9] N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester, et M. Antonietti, « Miniemulsion polymerization: applications and new materials », *Macromolecular Symposia*, vol. 151, n°. 1, p. 549-555, févr. 2000.
- [10] K. Landfester, « Synthesis of colloidal particles in miniemulsions », *Annual Review of Materials Research*, vol. 36, p. 231-279, juin 2006.
- [11] F. Ravera, M. Ferrari, L. Liggieri, R. Miller, et A. Passerone, « Measurement of the Partition Coefficient of Surfactants in Water/Oil Systems », *Langmuir*, vol. 13, n°. 18, p. 4817-4820, 1997.
- [12] B. Abismaïl, J. P. Canselier, A. M. Wilhelm, H. Delmas, et C. Gourdon, « Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 6, n°. 1-2, p. 75-83, mars 1999.
- [13] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhelm, et B. Abismaïl, « Ultrasound Emulsification - An Overview », *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 23, n°. 1, p. 333, 2002.
- [14] A. Musyanovych, R. Rossmannith, C. Tontsch, et K. Landfester, « Effect of Hydrophilic Comonomer and Surfactant Type on the Colloidal Stability and Size Distribution of Carboxyl- and Amino-Functionalized Polystyrene Particles Prepared by Miniemulsion Polymerization », *Langmuir*, vol. 23, n°. 10, p. 5367-5376, mai 2007.
- [15] P. Sarrazin, D. Chaussy, L. Vurth, O. Stephan, et D. Beneventi, « Surfactant (TTAB) Role in the Preparation of 2,7-Poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) Nanoparticles by Miniemulsion », *Langmuir*, vol. 25, n°. 12, p. 6745-6752, juin 2009.
- [16] K. Yoshihara et D. R. Kearns, « Spectroscopic Properties of the Lower-Lying Excited States of Fluorenone », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, n°. 6, p. 1991, 1966.

- [17] F. Uckert, Y.-H. Tak, K. Müllen, et H. Bässler, « 2,7-Poly(9-fluorenone): A Trap-Free Electron-Injection Material with a High Charge Carrier Mobility for Use in Light-Emitting Diodes », *Advanced Materials*, vol. 12, n°. 12, p. 905-908, 2000.
- [18] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klarnar, R. D. Miller, et D. C. Miller, « Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices », *Macromolecules*, vol. 32, n°. 2, p. 361-369, janv. 1999.
- [19] D. Neher, « Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 22, n°. 17, p. 1365-1385, 2001.
- [20] J. R. Heldt, M. Józefowicz, et J. Kamiński, « Spectroscopic Studies of Fluorenone Derivatives », *Journal of Fluorescence*, vol. 11, n°. 1, p. 65-73, mars 2001.
- [21] L. Romaner et al., « The Origin of Green Emission in Polyfluorene-Based Conjugated Polymers: On-Chain Defect Fluorescence », *Advanced Functional Materials*, vol. 13, n°. 8, p. 597-601, 2003.
- [22] P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf, M. Collon, et E. J. W. List, « (9,9-Dialkylfluorene-co-fluorenone) copolymers containing low fluorenone fractions as model systems for degradation-induced changes in polyfluorene-type semiconducting materials », *e-Polymers*, vol. 9, 2002.
- [23] A. Monkman, C. Rothe, S. King, et F. Dias, « Polyfluorene Photophysics », in *Polyfluorenes*, 2008, p. 187-225.
- [24] A. Hryciw, A. Meldrum, K. S. Buchanan, et C. W. White, « Effects of particle size and excitation spectrum on the photoluminescence of silicon nanocrystals formed by ion implantation », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 222, n°. 3-4, p. 469-476, août 2004.
- [25] S. K. Gupta, R. Desai, P. K. Jha, S. Sahoo, et D. Kirin, « Titanium dioxide synthesized using titanium chloride: size effect study using Raman spectroscopy and photoluminescence », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, n°. 3, p. 350-355, mars 2010.
- [26] M. Sims et al., « Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized Poly(9,9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain/Inter-Segment Interactions », *Advanced Functional Materials*, vol. 14, n°. 8, p. 765-781, 2004.
- [27] S. Panozzo, J.-C. Vial, Y. Kervella, et O. Stephan, « Fluorene-fluorenone copolymer: Stable and efficient yellow-emitting material for electroluminescent devices », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n°. 7, p. 3495-3502, oct. 2002.
- [28] P. S. de Freitas, U. Scherf, M. Collon, et E. J. W. List, « (9,9-Dialkylfluorene-co-fluorenone) copolymers containing low fluorenone fractions as model systems for degradation-induced changes in polyfluorene-type semiconducting materials », *e-Polymers*, n°. 9, 2002.
- [29] P. Sarrazin, L. Valecce, D. Beneventi, D. Chaussy, L. Vurth, et O. Stephan, « Photoluminescent Paper Based on Poly(fluorene-co-fluorenone) Particles Adsorption on Modified Cellulose Fibers », *Advanced Materials*, vol. 19, n°. 20, p. 3291-3294, 2007.
- [30] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, et T. A. Witten, « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops », *Nature*, vol. 389, n°. 6653, p. 827-829, oct. 1997.
- [31] H. Kipphan, *Handbook of Print Media: Technologies and Manufacturing Processes*, Har/Cdr. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2001.

- [32] J. Guild, « The Colorimetric Properties of the Spectrum », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 230, n<sup>o</sup>. 681-693, p. 149 -187, janv. 1932.
- [33] W. D. Wright, « A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours », *Transactions of the Optical Society*, vol. 30, p. 141-164, mars 1929.
- [34] W. D. Wright, « A re-determination of the mixture curves of the spectrum », *Transactions of the Optical Society*, vol. 31, p. 201-218, mai 1930.
- [35] « File:CIE1931 XYZCMF.png - Wikimedia Commons ». [Online]. Available: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CIE1931\\_XYZCMF.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CIE1931_XYZCMF.png).
- [36] « CIExy1931.png (Image PNG, 1140x1260 pixels) - Redimensionnée (40%) ». [Online]. Available: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b0/CIExy1931.png>.
- [37] P. Sarrazin, D. Beneventi, D. Chaussy, L. Vurth, et O. Stephan, « Adsorption of cationic photoluminescent nanoparticles on softwood cellulose fibres: Effects of particles stabilization and fibres' beating », *Colloids and Surfaces A*, vol. 334, n<sup>o</sup>. 1-3, p. 80-86, févr. 2009.



**Elaboration de matériaux  
conducteurs dans la  
masse et en surface à  
base de microfibrilles de  
cellulose et de particules  
de cuivre**



## Table des matières

I.	Influence des procédé de fabrication des films et du ratio [ ] <sub>Cu</sub> .....	172
A.	Obtention des films par évaporation .....	172
B.	Obtention des films par filtration .....	175
1.	La filtration.....	175
2.	Type de séchage.....	176
3.	Caractérisation des films .....	177
4.	Influence d'un traitement de surface Corona .....	183
II.	Ajout de particules de zinc .....	185
A.	Introduction .....	185
1.	Le principe de « l'anode sacrificielle » .....	185
2.	Variables .....	185
B.	Caractérisation des films .....	186
1.	Optique.....	186
2.	Conductivité électrique .....	187
3.	Influence du traitement de surface Corona .....	188
4.	Vieillessement des solutions.....	188
III.	Changement de solvant : Remplacement de l'Eau par de l'Ethanol.....	189
A.	Premiers résultats .....	190
B.	Calandrage .....	191
1.	Caractéristiques de la calandre .....	191
2.	Influence de la pression et de la température de calandrage.....	193
3.	Propriétés mécaniques des films calandrés.....	199
IV.	Mesure de résistance en compression .....	206
A.	Caractéristiques de la presse .....	206
1.	Déplacement et raideur du capteur de force.....	206
2.	Surface de contact en fonction de la pression appliquée .....	208
3.	Mesures de résistance électrique .....	209
B.	Résultats .....	210



1.	Procédure.....	210
2.	Résultats .....	210
3.	Calcul de la résistance surfacique .....	211
4.	Cycles successifs .....	213
V.	Enduction .....	215
A.	Rhéométrie.....	216
B.	Dépose avec l'Elcometer.....	218
1.	Support.....	219
2.	Résultats .....	219
C.	Mesures de cohésion de la couche : Scott-bond .....	222
1.	Films.....	222
2.	Support Enduits.....	224
VI.	Impression par procédé sérigraphique .....	224
A.	Caractérisation des impressions.....	225
1.	Surface.....	225
2.	Epaisseur de la couche imprimée.....	227
3.	Conductivité.....	230
	Conclusion .....	233
	Bibliographie .....	235

## Liste des Figures

Figure 1 : Photographie de film réalisés après évaporation pour a) $\phi = 40\%$ et b) $\phi = 80\%$	174
Figure 2 : Schéma de principe du procédé de filtration .....	176
Figure 3 : Photo des deux faces et en coupe d'un même film. $[\ ]_{Cu}=97\%$ .....	178
Figure 4 : Mesure de conductivité et de masse volumique en fonction du ratio massique en cuivre $[\ ]_{Cu}$ .....	179
Figure 5 Evolution de la conductivité et du ratio volumique $\Phi_{MFC}$ en fonction du ratio $\Phi_{Cu}$ ..	180
Figure 6 : Images MEB de films conducteurs ayant des ratios $[\ ]_{Cu}$ différents.....	182
Figure 7 : Générateur SG2 <i>Calvatron</i> .....	183
Figure 8 : Conductivité électrique en fonction du nombre de passages par traitement Corona. $[\ ]_{Cu}=97\%$ .....	184
Figure 9 :a) Image MEB d'un film conducteur B) Image FEB d'un film conducteur. $[\ ]_{Métal}=97\%$ , $[\ ]_{Zn}=15\%$ .....	186
Figure 10 : Influence de la variable $[\ ]_{Zn}$ sur la conductivité et les ratios $\Phi_{Cu}$ , $\Phi_{Zn}$ et $\Phi_{MFC}$ . $[\ ]_{Métal} = 97\%$ .....	187
Figure 11 : Impact du vieillissement de la formulation sur la conductivité des films formés. $[\ ]_{Zn}=5\%$ .....	189
Figure 12 : Mesures de largeur de nip pour différentes masses appliquées et épaisseur de papier .....	192
Figure 13 : Vues en coupe de deux films formés à base d'éthanol : l'un avant calandrage et l'autre après. $[\ ]_{Cu}=97\%$ .....	194
Figure 14 : Mesure de brillance sur les deux faces d'échantillons pour différentes pressions et température de calandrage .....	195
Figure 15 : Mesures de rugosité ( $S_a$ ) en fonction de la pression du calandrage .....	196
Figure 16 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur les valeurs de conductivité et de ratio volumique en cuivre.....	197
Figure 17 : Influence de $\Phi_{Cu}$ et de la température de calandrage sur la conductivité électrique .....	198
Figure 18 : Influence du nombre de calandrages successifs sur la conductivité des films. $[\ ]_{Cu}=97\%$ , calandrage à $9.34 \cdot 10^7$ Pa .....	199
Figure 19 : Mesure de DMA. $V=0.001$ mm/s. Echantillon : $[\ ]_{Cu}=97\%$ , calandrage à $5.85 \cdot 10^7$ Pa à $25^\circ\text{C}$ .....	200
Figure 20 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur le module de Young $E$ . $[\ ]_{Cu}=97\%$ .....	201

Figure 21 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur la rigidité à la flexion. [ ] <sub>Cu</sub> =97% .....	202
Figure 22 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur la contrainte de rupture .....	203
Figure 23 : Image FEG d'un film composite MFC-Cu. [ ] <sub>Cu</sub> =97% .....	204
Figure 24 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur les valeurs d'allongement élastique et de rupture .....	205
Figure 25 : Schéma de principe de fonctionnement du capteur de force .....	207
Figure 26 : Déplacement du capteur de force en fonction de la force appliquée .....	208
Figure 27 : Evolution de la pression appliquée en fonction de la force appliquée sur le capteur.....	209
Figure 28 : Variation de la résistance et de l'épaisseur en fonction du temps. [ ] <sub>Zn</sub> =15% ....	210
Figure 29 : Résistance et épaisseur de différents films pour différentes pressions de compression. [ ] <sub>Cu</sub> =97% ; [ ] <sub>Zn</sub> =0%.....	211
Figure 30 : Résistance de contact en fonction de la composition des films et de la pression appliquée .....	212
Figure 31 : R <sub>Film</sub> , R <sub>Surface</sub> et R <sub>Circuit</sub> en fonction de l'échantillon et de la pression .....	213
Figure 32 : Influence du nombre de cycle sur a) l'épaisseur ; b) la résistance, pour différentes valeurs de compression. [ ] <sub>Zn</sub> =15% .....	214
Figure 33 : a) Applicateur de film Elcometer 4340 ; b) Principe de fonctionnement.....	216
Figure 34 : Viscosité en fonction du cisaillement pour différents ratios C(MFC) et sens de variation du cisaillement. [ ] <sub>Métal</sub> =0% .....	217
Figure 35 : Viscosité en fonction du cisaillement pour différents ratios C(MFC) et sens de variation du cisaillement. [ ] <sub>Métal</sub> =97% .....	218
Figure 36 : Schéma expliquant la nécessité de surélever la barre pour avoir un dépôt .....	219
Figure 37 : Image Alicona a) Optique ; b) Topographique à l'interface de la zone enduite et de la zone non-enduite après calandrage .....	220
Figure 38 : Images MEB d'échantillons enduits avec et sans calandrage. ....	221
Figure 39 : Schéma de principe de la mesure Scott Bond.....	222
Figure 40 : Mesures Scott-Bond. Influence a) du ratio [ ] <sub>Cu</sub> , b) du ratio [ ] <sub>Zn</sub> pour [ ] <sub>Métal</sub> =97% et c) de la pression et de la température de calandrage pour [ ] <sub>Cu</sub> =97%.....	223
Figure 41 : Mesures Scott Bond de films enduits d'une ouche conductrice. Influence de la pression et de la température de calandrage. [ ] <sub>Cu</sub> =97% .....	224
Figure 42 : Photographies : a) Ecran de sérigraphie ; b) Impression sérigraphique.....	225
Figure 43 : Photographies d'impressions conductrices par procédé sérigraphique. Influence du nombre de passages.....	226

Figure 44 : Images MEB de la surface des imprimés en fonction du nombre d'impressions .....	227
Figure 45 : Epaisseur (Micromètre) de l'impression en fonction du nombre de passages ..	228
Figure 46 : Images optiques et topographiques d'échantillons imprimés. Influence du nombre de passages .....	229
Figure 47 : Images MEB en coupe d'un échantillon imprimé après 10 passages .....	230
Figure 48 : Image MEB en coupe. 10 passages, calandrage à $9 \cdot 10^7$ Pa à 25°C .....	231

## I. Influence des procédé de fabrication des films et du ratio $[ ]_{Cu}$

Dans un chapitre précédent, différents procédés de fabrication de films conducteurs à base de particules de cuivre et de microfibrilles de cellulose (MFC) ont été présentés. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à deux paramètres principaux : l'influence du procédé de fabrication utilisé, ainsi que le ratio massique en matériau conducteur au sein du film.

### A. Obtention des films par évaporation

Pour rappel, avec ce premier procédé, les films sont réalisés par dépôt de la suspension dans des moules en téflon. L'eau s'évapore à température ambiante pendant une nuit.

Les films sont composés de particules micrométriques de cuivre (de forme dendritique) et de MFC. Le pourcentage en masse de cuivre  $[ ]_{Cu}$  par rapport à la masse totale du film est défini grâce à l'Equation 1.

$$[ ]_{Cu} = \frac{M_{Cu}}{M_{Cu} + M_{MFC\ Sec}} \quad \text{Eq. 1}$$

Visuellement, il a été constaté que les films, bien que de composition semblable, sont différents les uns des autres. Des plis et fractures aléatoires, pouvant être dus à des retraits au séchage, se sont formés sur les échantillons au cours du procédé. Ce phénomène a déjà été constaté sur des films composés uniquement de microfibrilles obtenus par évaporation dans des boîtes de Pétri [1][2]. Ce procédé a de plus l'inconvénient d'être très lent en temps [3]. En effet, pour obtenir un film sec de quelques centimètres carrés, le temps d'évaporation à température ambiante est de l'ordre de la douzaine d'heures.

Des mesures de conductivité par la méthode à 4-pointes ont été effectuées sur les différents films et l'influence du ratio  $[ ]_{Cu}$  a été examinée. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau 1.

$[ ]_{Cu}$	80%	85%	90%	95%	97%
$\sigma$ (S.m <sup>-1</sup> )	Nulle	Nulle	Nulle	Nulle	1

Tableau 1 : Mesures de conductivité électrique (méthode 4-pointes) en fonction du ratio  $[ ]_{Cu}$

L'épaisseur des films est nécessaire pour le calcul de la conductivité. Ces résultats ne sont pas présentés ici, mais ces valeurs sont relativement proches d'un échantillon à l'autre (~700  $\mu\text{m}$ ). Pour chaque ratio  $[\ ]_{\text{Cu}}$ , les mesures de conductivité ont été réalisées en différents points et sur des films différents. Tout d'abord, pour des ratios en cuivre inférieurs à 97%, les films ne conduisent pas. Pour une valeur de 97%, les films ont une conductivité moyenne de l'ordre de 1 S/m. L'écart-type est très important en raison de l'inhomogénéité des films. Pour des films ayant des ratios  $[\ ]_{\text{Cu}}$  supérieurs à 97%, les mesures de conductivité n'ont pas pu être effectuées. En effet, à de telles concentrations, les films ne sont plus autoportants et se brisent en de nombreux fragments.

De plus, il a été constaté un changement de couleur du cuivre entre le cuivre originel et le cuivre présent dans les films. Ce changement de couleur est caractéristique de la réaction de corrosion qui transforme à la surface des particules le cuivre en cuprite [4]. En effet, le cuivre non oxydé est de couleur rose saumon. Cette couleur particulière pour un métal est due à sa structure électronique : le cuivre constitue une exception à la loi de Madelung, n'ayant qu'un seul électron dans la sous-couche 4s au lieu de deux. L'énergie d'un photon de lumière bleue ou violette est suffisante pour qu'un électron de la couche *d* l'absorbe et effectue une transition vers la couche *s* qui n'est qu'à-demi occupée. Ainsi, la lumière réfléchiée par le cuivre ne comporte pas certaines longueurs d'onde bleue/violette et apparaît rouge [5].

Les oxydes de cuivre  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont une couleur différente du cuivre non oxydé. L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a une couleur rouge sombre, tandis que l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  est de couleur noire.

D'après la couleur des échantillons observés, on en déduit que lors de l'évaporation de l'eau, les particules de cuivre se sont oxydées en surface. Ce phénomène a déjà été constaté par FitzGerald *et al.* qui ont mis en évidence une telle oxydation à la surface de ce matériau [6].

Des tests d'évaporation ont été effectués dans une enceinte climatique. Les évaporations ont été réalisées à 23°C (même température que dans le laboratoire) et avec un degré d'hygrométrie  $\phi$  égal à 80%. Dans le cas de l'évaporation classique sous sorbonne, cette valeur d'hygrométrie, aussi appelée humidité relative, est de l'ordre de 40%. L'humidité relative est définie par le rapport entre la pression de vapeur d'eau présente dans l'air considéré (pression partielle de l'eau dans l'air  $P_{\text{vap}}$  et la valeur de pression saturante théorique  $P_{\text{sat}}(T)$ ). Elle est exprimée le plus souvent en pourcentage et son expression est donnée par l'Equation 2.

$$\varphi = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Un exemple des films obtenus sont présenté sur la Figure 1.

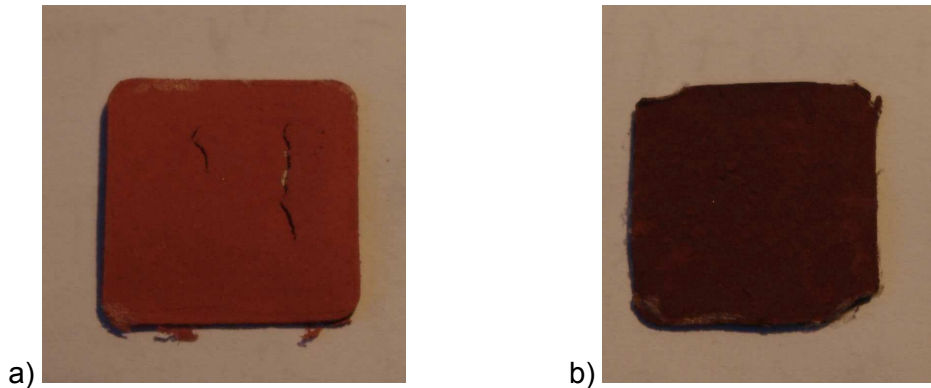
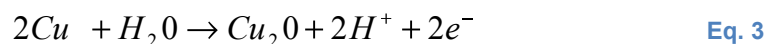


Figure 1 : Photographie de film réalisés après évaporation pour a)  $\varphi = 40\%$  et b)  $\varphi = 80\%$

Plus le cuivre a été en présence d'eau, plus il a une couleur foncé. Cela signifie que l'oxydation a été plus importante lorsque l'hygrométrie est la plus importante. L'oxydation du cuivre se fait en deux mécanismes. Dans un environnement aqueux à température ambiante, une fine couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se forme à la surface du cuivre. Cet oxyde est un semi-conducteur de type-p avec des trous chargés négativement [7]. La croissance du  $\text{Cu}_2\text{O}$  se produit à partir de la surface grâce à un transfert de masse des ions  $\text{Cu}^+$  et des électrons dans une direction normale à la surface [8]. La seconde étape d'oxydation, la formation de  $\text{CuO}$  à partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , est généralement un procédé lent et est gouverné par la diffusion interne de l'oxygène dans l'oxyde.

Pour rappel, la réaction d'oxydation du cuivre est la suivante :



Cette augmentation d'oxydation est aussi mise en évidence par les mesures de conductivité électrique réalisées sur les films. En effet, pour les films réalisés dans l'enceinte climatique à 80% d'humidité, la conductivité était nulle quelle que soit la valeur du ratio  $[\ ]_{\text{Cu}}$ .

En conclusion, le procédé d'obtention des films par évaporation possède deux inconvénients principaux. Tout d'abord, la répétitivité des échantillons d'un point de vue géométrique est très faible (courbure/fracture de l'échantillon, épaisseur inégale,..). De plus, le cuivre en présence d'eau s'oxyde très facilement et rapidement. L'objectif est donc de changer de procédé afin d'obtenir des films reproductibles et moins oxydés en limitant de temps de séjour des particules de cuivre dans l'eau.

## B. Obtention des films par filtration

Le principe général du procédé de filtration a été présenté précédemment. Pour rappel, la suspension composée de microfibrilles et de particules de cuivre est filtrée à travers une toile téflonnée (diamètre des mailles :  $1\mu\text{m}$ ) montée sur un entonnoir Büchner. L'aspiration de la phase liquide a été effectuée par raccord à un circuit de vide.

### 1. La filtration

Les procédés de filtration par membrane trouvent des applications dans de nombreux secteurs d'activité correspondant à tout autant de matériaux utilisés, de configurations rencontrées ou encore de mises en œuvre différentes. De façon générale, une membrane peut être définie comme étant une couche mince permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice. Les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre stérique (dimension et forme), chimique (nature) ou encore dépendre de la charge électrique.

Les procédés de filtrations peuvent être utilisés pour deux objectifs. Le premier est le cas où l'on s'intéresse à la séparation d'une phase solide d'un liquide. Parmi les exemples les plus courants, on peut citer les procédés destinés à purifier un liquide tel que le traitement de l'eau par exemple [9].

L'autre possibilité correspond au phénomène inverse où l'on veut éliminer une phase liquide d'une phase solide. Ce processus est utilisé dans de nombreuses applications. On peut citer comme exemple la fabrication d'une feuille de papier ou l'isolation d'un produit de synthèse d'une réaction lorsque ce produit est un solide en suspension. La fabrication de nos films conducteurs est basée sur cette technique.

Une fois la filtration effectuée, la phase liquide a été en grande partie éliminée. Pourtant, il reste de l'humidité au sein de notre retentat. En effet, dans notre cas, la force motrice qui entraîne le mouvement de la phase liquide est créée par une dépression au dessous du filtre (Figure 2).



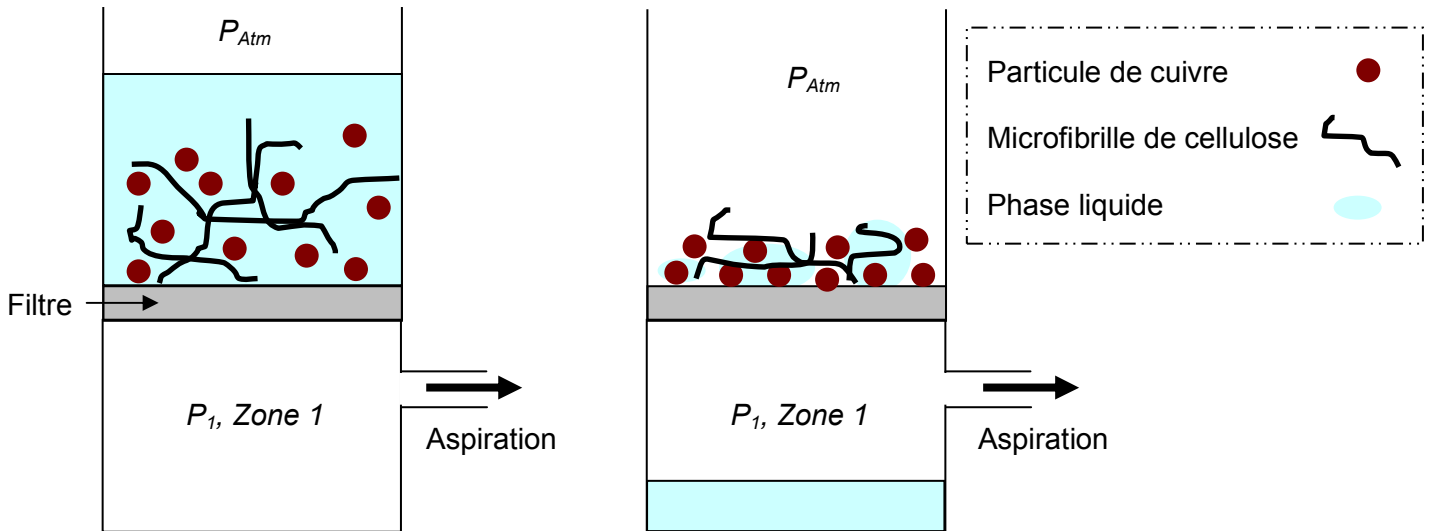


Figure 2 : Schéma de principe du procédé de filtration

Sur la Figure 2, un schéma présente l'aspiration de la phase liquide lors du procédé de filtration. La pression  $P_1$  correspond à la pression du circuit du vide, tandis que  $P_{Atm}$  correspond à la pression atmosphérique. Au départ, la phase liquide est expulsée à travers le filtre grâce à la différence de pression  $\Delta P = (P_{Atm} - P_1)$ . Ce phénomène se prolonge tant que la phase liquide se comporte comme une couche étanche entre la Zone 1 et l'air ambiant. A la fin de la filtration, le film d'eau se rompt et la Zone 1 est alors en contact avec l'air ambiant. Il se produit alors un « cassage de vide » avec  $P_1 = P_{Atm}$ . Il n'y a donc plus de phénomène d'aspiration de l'eau restant dans le rétentat. On peut noter que si l'action motrice pour expulser le fluide avait été une surpression située en amont du filtre et de la suspension, les surplus de phase liquide auraient été mieux évacués. Pour éliminer totalement le liquide, deux procédés ont été utilisés. Le premier a consisté à laisser à sécher les films entre deux feuilles de papier buvard dans une salle conditionnée à 23°C. Le deuxième procédé consiste à chauffer le rétentat à 90°C pendant 10 minutes dans un sécheur à formettes de papier (Rapid Köthen).

## 2. Type de séchage

### a) Séchage à l'air

Dans cette phase, l'eau est évacuée en plaçant les films entre deux feuilles de papier buvard dans une salle conditionnée à 23°C. Les supports fibreux ont ici un double avantage. Tout d'abord, cela permet de minimiser les déformations des films lors du retrait de l'eau. De plus, l'eau n'est pas évacuée uniquement par évaporation, mais aussi par absorption par les buvards.

L'examen des films a montré que ces derniers semblent plus uniformes (épaisseur plus constante) et moins déformés que précédemment. Ce phénomène est principalement dû à la rapidité du procédé de filtration (quelques secondes) par rapport au temps caractéristique de l'évaporation (1 nuit). De plus, la couleur des films est moins sombre que dans les cas précédents, signe que l'oxydation a été moins importante. Ceci est corroboré par les mesures de conductivité qui donnent une valeur de l'ordre de  $3 \text{ S.m}^{-1}$  (au lieu de  $1 \text{ S.m}^{-1}$ ) pour une concentration en cuivre  $[\text{Cu}]$  égale à 97%.

### ***b) Séchage sécheur à formette***

Afin d'améliorer encore la conductivité des films en diminuant le temps de contact avec l'eau, le séchage a été effectué à l'aide d'un sécheur habituellement dédié au séchage de formettes de papier. Le chauffage a été effectué à  $90^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes sous une pression de 0.9 bars.

Le séchage rapide sous contrainte a permis d'obtenir des films lisses et d'épaisseur plus constante (écart-type inférieur à  $20 \mu\text{m}$  pour des films de  $400 \mu\text{m}$  d'épaisseur). L'oxydation des films a aussi été une nouvelle fois diminuée. Ceci a été mis en évidence par les observations visuelles des différents échantillons.

## **3. Caractérisation des films**

### ***a) Visuelle - Influence du côté du film***

Lors de la filtration, une différence d'aspect a été constatée entre les deux faces d'un même échantillon. En effet, le côté qui n'est pas en contact avec la toile lors de la filtration semble très « coloré » en particules, tandis que l'autre semble plus clair et plus inhomogène. Un exemple est présenté sur la Figure 3.

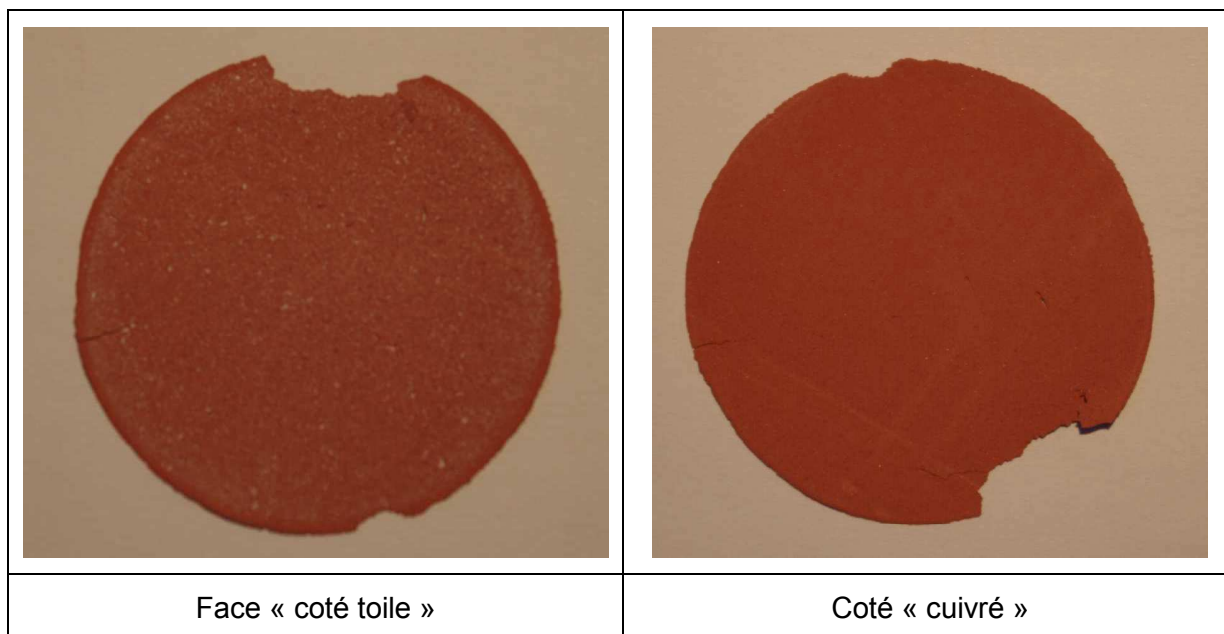


Figure 3 : Photo des deux faces et en coupe d'un même film. [ ]<sub>Cu</sub>=97%

Il a été remarqué que le côté « cuivré » correspondait toujours à la face supérieure du film. Lors de la filtration, les microfibrilles, étant de taille inférieure aux particules de métal, doivent s'infiltrer dans l'empilement de métal. Ainsi, la surface supérieure a une densité en microfibrilles plus faible, ce qui explique sa couleur plus cuivrée. Il peut être noté que lors de la réalisation de feuilles de papier standards, la concentration en éléments fins est plus importante sur la face supérieure.

Par la suite, des différences de conductivité entre les deux faces pourront parfois être constatées. Ces variations étant inférieures à 25%, lorsque cela sera le cas, la valeur de conductivité indiquée correspondra à la moyenne des conductivités sur chaque face.

### *b) Conductivité électrique*

Les mesures ont été réalisées par la méthode 4-pointes. Cette technique est une mesure surfacique. Les valeurs obtenues, ainsi que les masses volumiques des films, ont été tracées en fonction du ratio [ ]<sub>Cu</sub> sur la Figure 4.

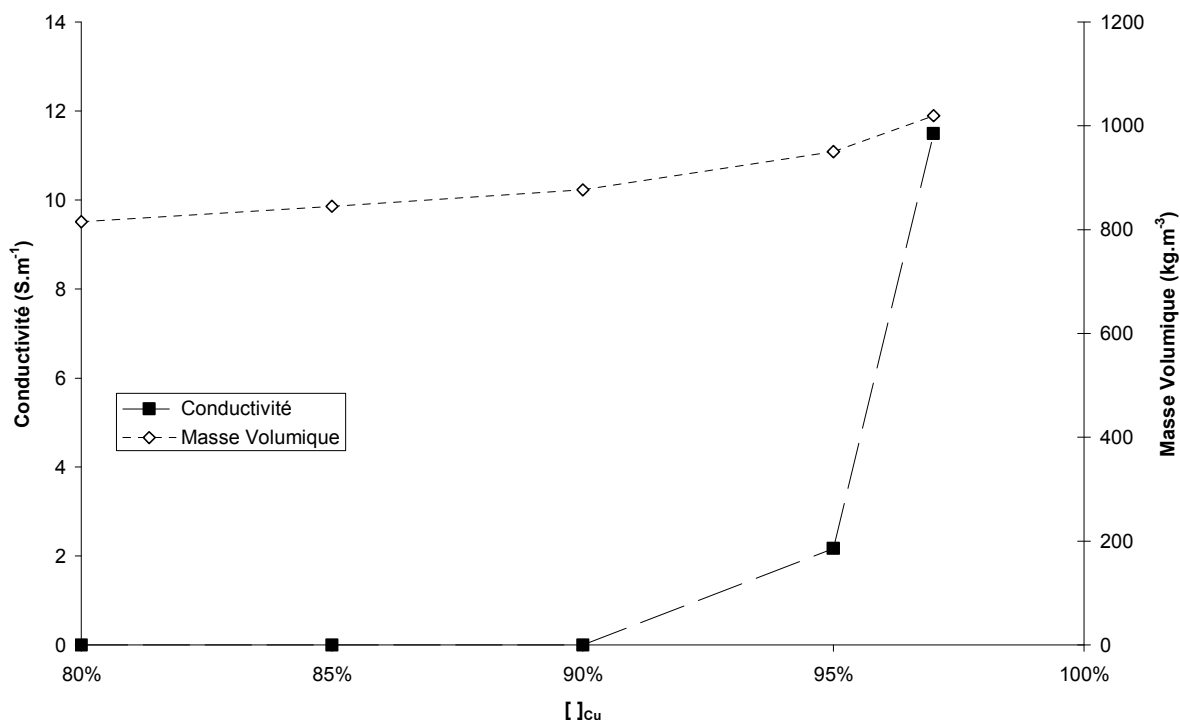


Figure 4 : Mesure de conductivité et de masse volumique en fonction du ratio massique en cuivre [ ]<sub>Cu</sub>

Pour des valeurs de [ ]<sub>Cu</sub> inférieures ou égale à 90%, les valeurs de conduction électrique sont nulles. Une augmentation du ratio de cuivre conduit ensuite à une augmentation de la conductivité. Des mesures pour des ratios supérieurs à 97% n'ont pas pu être réalisées, car la proportion de MFC est alors trop faible pour garantir le maintien mécanique du film. On peut constater que les changements de procédé dans la fabrication ont permis d'augmenter la conductivité des films. En effet, des films ayant 95% de cuivre ont maintenant une conductivité non nulle et les films à 97% de cuivre sont passés à une conductivité de 11 S.m<sup>-1</sup> (contre 3 précédemment).

Lorsque le ratio [ ]<sub>Cu</sub> augmente, une augmentation de la masse volumique des films est constatée. Cela est normal car la masse volumique du cuivre (8920 kg.m<sup>-3</sup>) est bien plus importante que celle des microfibrilles (1500 kg.m<sup>-3</sup>). Cependant, la densité des films est très faible par rapport à celle du cuivre (qui constitue quand même une grande majorité de la composition du film). Cela sous-entend que les films sont composés en majorité d'air. Par la suite, les paramètres  $\Phi_{Air}$ ,  $\Phi_{MFC}$ ,  $\Phi_{Cu}$  correspondant respectivement au ratio volumique d'air, de microfibrilles et de cuivre seront définis.

c) Les ratios  $\Phi$

Soient  $\Phi_{Cu}$  et  $\Phi_{MFC}$  les ratios volumiques de cuivre et de microfibrilles Ces ratios se calculent par l'intermédiaire des mesures d'épaisseur, de masse et des équations suivantes :

$$\phi_{Cu} + \phi_{MFC} + \phi_{Air} = 1 \quad \text{Eq. 4}$$

$$\rho_{Film} = (1 - \phi_{Air})\rho_{Film \text{ sans air}} + \phi_{Air}\rho_{Air} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\begin{aligned} \rho_{Film \text{ sans air}} &= \frac{V_{Cu}}{V_{Cu} + V_{MFC}} \cdot \rho_{Cu} + \frac{V_{MFC}}{V_{Cu} + V_{MFC}} \cdot \rho_{MFC} \quad \text{Eq. 6} \\ &= \frac{\frac{[ ]_{Cu}}{\rho_{Cu}}}{\frac{[ ]_{Cu}}{\rho_{Cu}} + \frac{[ ]_{MFC}}{\rho_{MFC}}} \cdot \rho_{Cu} + \frac{\frac{[ ]_{MFC}}{\rho_{MFC}}}{\frac{[ ]_{Cu}}{\rho_{Cu}} + \frac{[ ]_{MFC}}{\rho_{MFC}}} \cdot \rho_{MFC} \end{aligned}$$

La Figure 5 montre l'évolution de la conductivité et de  $\Phi_{MFC}$  en fonction du paramètre  $\Phi_{Cu}$ . On constate que l'augmentation de la fraction volumique en cuivre entraîne une croissance de la conductivité tandis qu'elle diminue la fraction volumique de la cellulose.

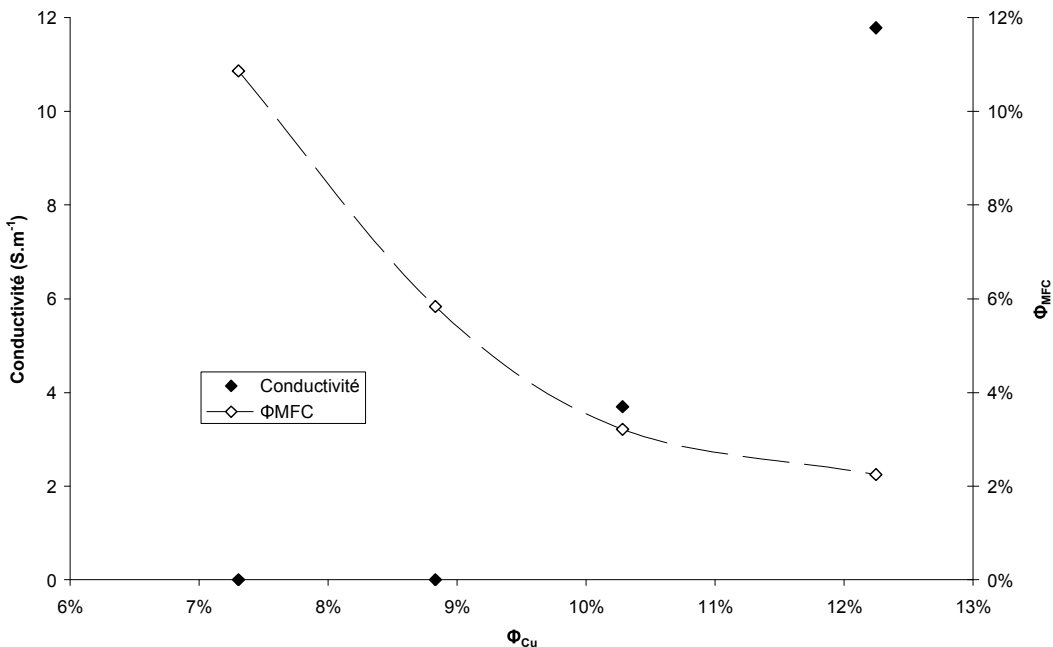


Figure 5 Evolution de la conductivité et du ratio volumique  $\Phi_{MFC}$  en fonction du ratio  $\Phi_{Cu}$

Un effet de percolation est observé dans l'étude de la dépendance de la conductivité électrique en fonction de la teneur en cuivre. Ce phénomène se manifeste par la présence d'une conductivité non nulle au dessus d'une certaine valeur de concentration du cuivre

appelée seuil de percolation. Dans notre cas, cette valeur  $\Phi_{Cu\ Perc.}$  est aux alentours de 9.5% (ou  $[\ ]_{Cu\ Perc.}$  entre 90% et 95%). L'effet de percolation est un phénomène bien connu, observé dans certains composites, où un changement extrême de certaines propriétés peut être observé suite à une faible variation de concentration. Pour une concentration de cuivre inférieure à ce seuil de percolation, la quantité de cuivre est insuffisante pour garantir un contact entre les différentes particules et ainsi conduire au passage des électrons.

Il peut être noté que le ratio  $\Phi_{Air}$  est le ratio le plus important et varie entre 80% et 90% selon les films. (Rappel :  $\Phi_{Air} + \Phi_{Cu} + \Phi_{MFC} = 1$ ).

En comparaison, un film à base uniquement de MFC, réalisé par le même procédé, donne un  $\Phi_{Air}$  de l'ordre de 50%. La mesure de la masse d'un volume calibré rempli de particules de cuivre a donné un  $\Phi_{Air}$  égal à 86%. On peut donc en déduire que la porosité des films est contrôlée par l'empilement des particules métalliques pendant la formation du film.

La Figure 6 présente quatre images MEB de films pour un ratio  $[\ ]_{Cu}$  égal à 90% et à 97% (2 grossissements différents).

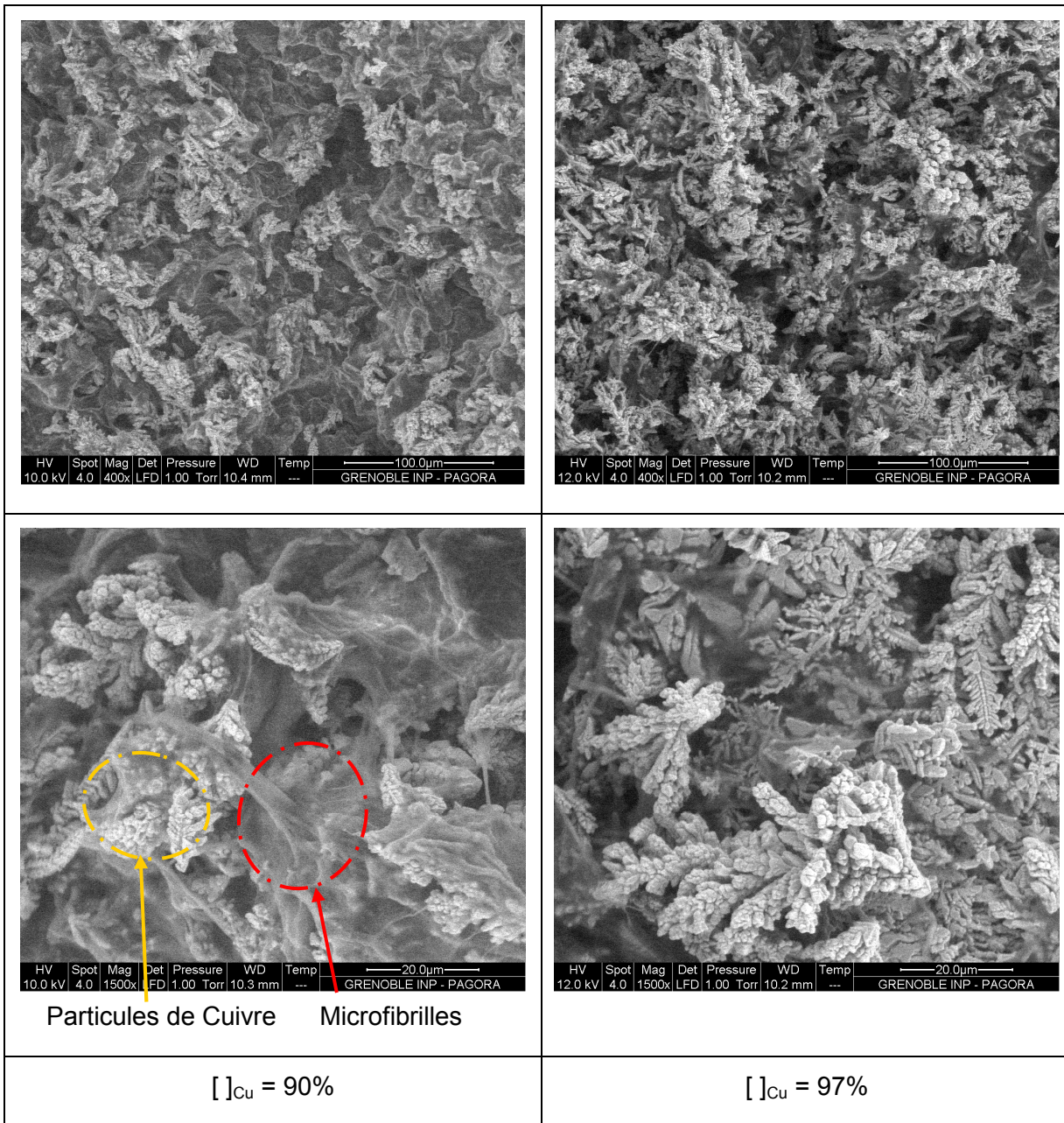


Figure 6 : Images MEB de films conducteurs ayant des ratios [ ]<sub>Cu</sub> différents

Les microfibrilles de cellulose sont très fines et sont difficiles à distinguer sur les images MEB. Elles forment un voile transparent que l'on distingue plus particulièrement sur l'image la plus zoomée pour [ ]<sub>Cu</sub>=90%.

Pour [ ]<sub>Cu</sub> = 90%, les particules de cuivre forment des agrégats, qui sont liés par l'intermédiaire des microfibrilles. La cellulose étant isolante, les électrons sont dans l'incapacité de passer d'un agrégat à l'autre. A l'opposé, l'échantillon avec [ ]<sub>Cu</sub> = 97% montre une répartition des particules métallique bien plus homogène. Avec cette haute concentration en particules conductrices, chaque bloc est en contact entre ses voisins et le transfert des électrons est ainsi possible.

#### 4. Influence d'un traitement de surface Corona

Une couche d'oxyde de cuivre peut se former à la surface des particules. Cet oxyde est un semi-conducteur de type-p avec des trous chargés négativement [11]. Or cet oxyde a une conductivité électrique bien plus faible que le cuivre non oxydé, de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$  [12].

Le traitement corona est une technique de traitement de surface généralement utilisée afin de nettoyer diverses surfaces telles que les plastiques ou le papier [13] [14].

Ici un Générateur *SG2 Calvatron* avec une tension générée de 20kV à 20kHz a été utilisé (Figure 7). Au cours de l'étude, les paramètres suivants ont été appliqués :

- Intensité : 245 mA
- Vitesse du tapis :  $5 \text{ m.s}^{-1}$

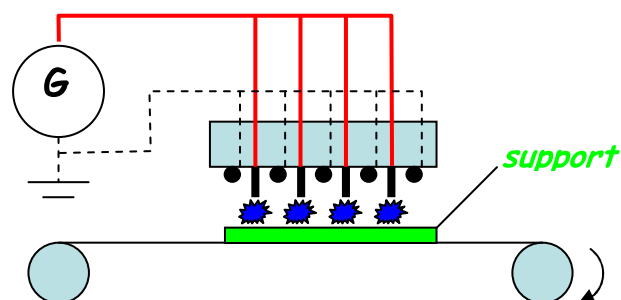


Figure 7 : Générateur *SG2 Calvatron*

Un échantillon à base de 97% de cuivre a été placé au traitement corona. Les échantillons ont pu subir différents passages successifs et la conductivité associée a été mesurée à chaque fois. La Figure 8 présente la conductivité des échantillons en fonction du nombre de traitements successifs.



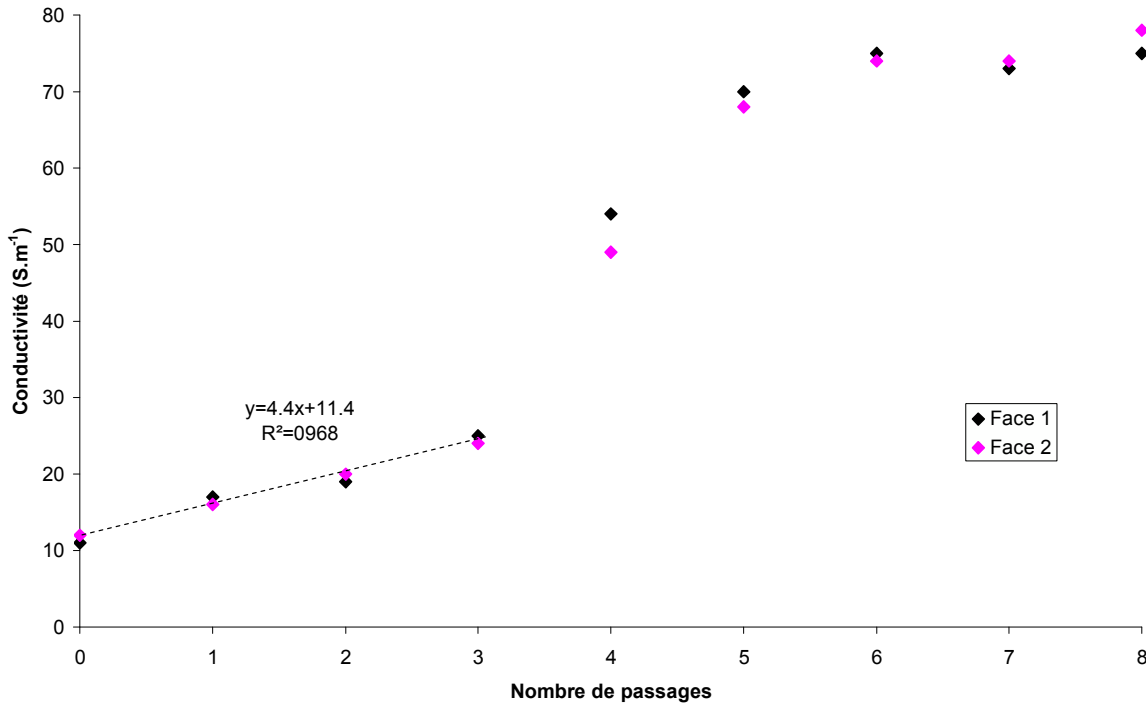


Figure 8 : Conductivité électrique en fonction du nombre de passages par traitement Corona. [ $\chi_{Cu}$ ]=97%

Un traitement corona entraîne une augmentation de la conductivité des films. En effet, avant traitement, la conductivité est de l'ordre de  $10 \text{ S.m}^{-1}$ . Pour un nombre de passages suffisants ( $>4$ ), la conductivité est multipliée par 7 et plafonne à  $75 \text{ S.m}^{-1}$ . Les traitements inférieurs entraînent une évolution linéaire et relativement faible de la conductivité. L'augmentation de la charge continue d'entraîner une conductivité supérieure, même si cette évolution est moins rapide jusqu'à arriver à un plateau.

Une explication pourrait être que le traitement corona agit comme un décapage surfacique des particules en éliminant une couche d'oxyde. Ceci entraîne alors une augmentation de la conductivité des particules de cuivres et donc du film.

Il est intéressant de voir que le traitement corona appliqué sur une seule face entraîne une augmentation de conductivité des deux côtés du film. En effet, grâce à la grande porosité des films (Rappel :  $\Phi_{Air} > 80\%$ ), le traitement peut pénétrer le film et ainsi atteindre une majorité des particules conductrices.

Cependant, cette hausse de conductivité ne se conserve pas au cours du temps. En effet, au bout d'une semaine, les valeurs de conductivité sont redescendues au niveau qu'elles avaient avant le traitement. Ceci est dû à la reformation de la couche d'oxyde à la surface des particules de cuivre.

## II. Ajout de particules de zinc

### A. Introduction

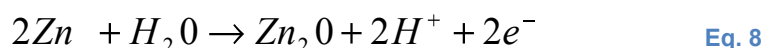
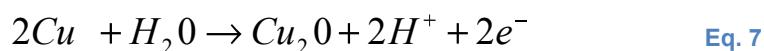
#### 1. Le principe de « l'anode sacrificielle »

La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion grâce à l'utilisation d'une anode, placée dans l'électrolyte. Ces anodes peuvent être de deux types : soit des anodes ayant un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), soit des anodes couplées à un générateur de tension continue imposant une différence de potentiel entre les deux métaux (méthode à courant imposé).

Dans notre cas, l'objectif est de protéger les particules de cuivre et de limiter au maximum leur oxydation. En effet, lors du séjour du cuivre dans une phase aqueuse, ce dernier s'oxyde tout d'abord en cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Une réaction supplémentaire d'oxydation peut se produire et cette couche d'oxyde peut se transformer alors en ténorite ( $\text{CuO}$ ).

Le zinc, grâce à son faible potentiel d'oxydoréduction ( $-0.76\text{V}$  [16]), est couramment utilisé en tant qu'anode sacrificielle [7].

Dans notre cas, il a été fait le choix d'ajouter des particules de zinc de quelques microns de diamètre à notre formulation. La réaction d'oxydation du cuivre qui se produisait auparavant (Eq.4) est maintenant remplacée par celle d'oxydation du zinc (Eq.5).



#### 2. Variables

Pour pouvoir étudier l'influence de l'ajout de zinc, il a été fait le choix de garder un ratio de métal par rapport aux microfibrilles de cellulose fixé à 97%. Ce ratio correspondait au maximum de métal qu'il était possible d'avoir tout en garantissant la tenue des films formés.

$$[\ ]_{\text{Metal}} = \frac{M_{\text{Metal}}}{M_{\text{Métal}} + M_{\text{MFC}}} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec  $M_{\text{Metal}}$  et  $M_{\text{MFC}}$  les masses sèches respectives de métal et de microfibrilles au sein des films.

Une fois ce ratio  $[ ]_{\text{Métal}}$  fixé, la variation de la concentration en zinc a été étudiée. Pour cela, le ratio  $[ ]_{\text{Zn}}$  a été défini par le pourcentage en masse de zinc par rapport à la masse totale de métal dans le film formé. Ce ratio a varié entre 0% et 15%.

$$[ ]_{\text{Zn}} = \frac{M_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}} + M_{\text{Cu}}} \quad \text{Eq. 10}$$

De la même manière que précédemment, les ratios  $\Phi_{\text{Air}}$ ,  $\Phi_{\text{Cu}}$ ,  $\Phi_{\text{Zn}}$  et  $\Phi_{\text{MFC}}$  correspondant respectivement aux ratios volumiques d'air, de cuivre, de zinc et de microfibrilles ont été calculés à partir des mesures de densité des films obtenus.

## B. Caractérisation des films

### 1. Optique

Lors de l'observation visuelle des films, il a été constaté que le film semblait un peu plus gris. Cela est imputable aux particules de zinc. La Figure 9 présente l'observation au MEB d'un échantillon avec un ratio  $[ ]_{\text{Zn}}$  égal à 15%.

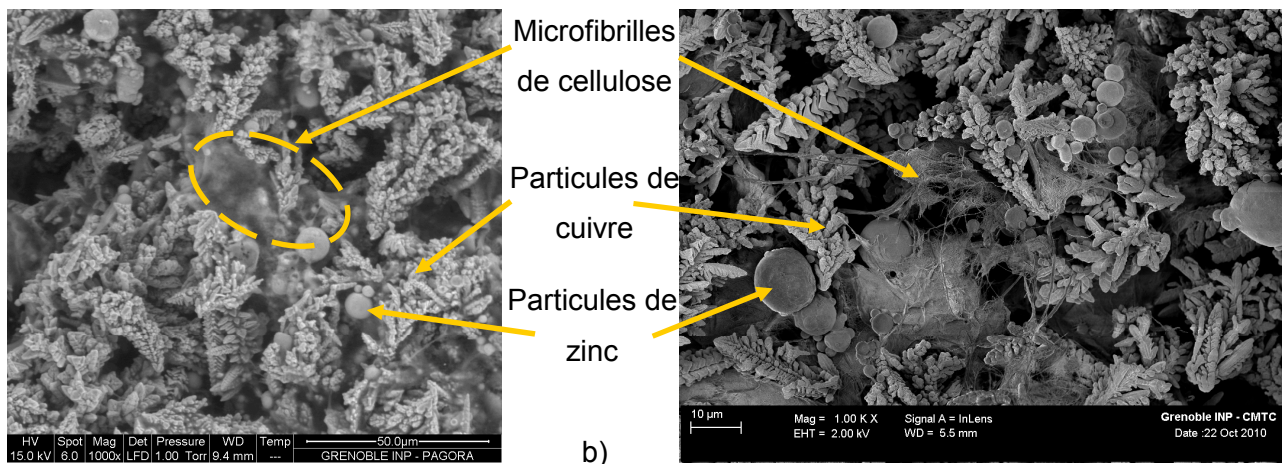


Figure 9 :a) Image MEB d'un film conducteur B) Image FEB d'un film conducteur.  $[ ]_{\text{Métal}}=97\%$ ,  $[ ]_{\text{Zn}}=15\%$

Sur ces figures, les trois composants que sont les microfibrilles et les particules de cuivre et de zinc peuvent être observés. L'élément majoritaire est le cuivre dendritique. Les microfibrilles, bien que peu visibles sur la Figure 9a forment un voile léger déjà observé précédemment (Figure 6). Les particules de zinc, sphériques, sont dispersées au sein du film. La présence d'agrégats de zinc n'est pas constatée.

## 2. Conductivité électrique

La Figure 10 présente l'évolution de la conductivité des films pour un ratio en masse de métal fixé à 97%. Le ratio de zinc par rapport au cuivre  $[ ]_{Zn}$  varie entre 0 et 15%. Les évolutions des différents ratios volumiques  $\Phi_{Cu}$ ,  $\Phi_{Zn}$  et  $\Phi_{MFC}$  ont également été présentées.

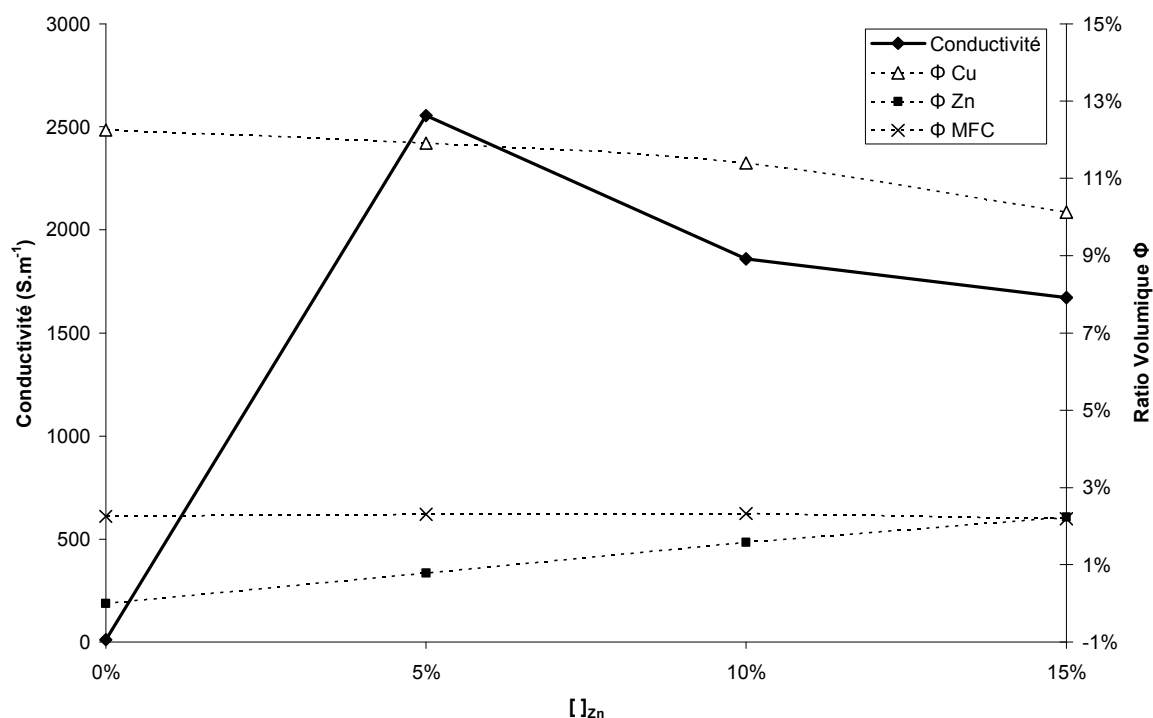


Figure 10 : Influence de la variable  $[ ]_{Zn}$  sur la conductivité et les ratios  $\Phi_{Cu}$ ,  $\Phi_{Zn}$  et  $\Phi_{MFC}$ .  $[ ]_{Métal} = 97\%$

Tout d'abord, il peut être noté que la masse volumique des films reste quasiment constante ( $\sim 1080 \text{ kg.m}^{-3}$ ) quelle que soit la valeur du ratio  $[ ]_{Zn}$  (non montré sur ce graphe). Ce résultat n'est pas surprenant dans le sens où  $[ ]_{Métal}$  reste fixe et que la masse volumique du cuivre et du zinc sont relativement proches (respectivement  $8960$  et  $7130 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

Une addition de zinc conduit à une augmentation importante de la conductivité des films. Quelle que soit la valeur de  $[ ]_{Zn}$  (excepté pour  $[ ]_{Zn}=0$ ), la conductivité est au moins multipliée par 150.

Le ratio  $[ ]_{Zn} = 5\%$  donne une conductivité maximale de l'ordre de  $2500 \text{ S.m}^{-1}$ . Cette augmentation de conductivité par rapport à celle de l'échantillon sans zinc a été très importante, alors que dans le même temps,  $\Phi_{Cu}$  décroît. Cela signifie que la conductivité des films ne dépend pas uniquement du ratio  $\Phi_{Cu}$ . En effet, grâce à l'ajout de zinc plus réducteur que le cuivre, l'oxydation s'est produite sur les particules de zinc et non plus sur celles de cuivre.

Une augmentation supplémentaire de la concentration en zinc entraîne ensuite une dégradation des valeurs de conduction. Ce résultat montre que l'ajout de zinc supplémentaire n'a pas d'impact sur la limitation de l'oxydation du cuivre.

Par contre, cela entraîne une diminution du ratio volumique de cuivre. L'oxyde de zinc étant considéré comme un isolant, le seul matériau conducteur est le cuivre. Cela explique donc la baisse de conductivité constatée lors de l'augmentation de  $[ ]_{Zn}$  après 5%.

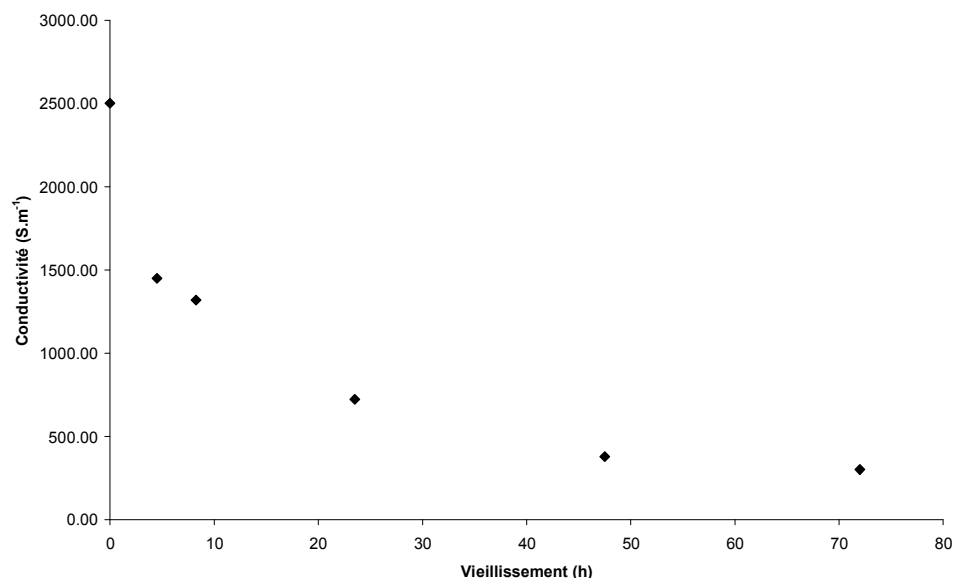
### **3. Influence du traitement de surface Corona**

Un traitement corona sur les formulations sans zinc avait pour conséquence d'entraîner une augmentation temporaire de la conductivité électrique des échantillons. Un traitement similaire a été appliqué sur les échantillons comprenant du zinc. Dans ce cas, quelle que soit la charge appliquée sur les échantillons, le traitement n'a eu aucun effet sur les mesures de conductivité électrique.

Ce traitement permettait un décapage de la couche d'oxyde à la surface des particules de cuivre. Comme l'augmentation de conductivité n'a pas été constatée, on peut en conclure que c'est parce qu'il n'y a pas d'oxyde de cuivre à la surface des particules, signe que l'ajout de zinc a très bien limité cette oxydation.

### **4. Vieillessement des solutions**

Une étude a été réalisée pour examiner le vieillissement des formulations. Des films ont été réalisés à partir de ces différentes dispersions et des mesures de conductivité ont été effectuées. La Figure 11 présente l'évolution de la conductivité des films en fonction du temps d'immersion des particules dans la base aqueuse.



**Figure 11** : Impact du vieillissement de la formulation sur la conductivité des films formés. [ ]<sub>Zn</sub>=5%

Ces résultats montrent que le vieillissement a un impact considérable sur les valeurs de conductivité des films. En effet, la conductivité décroît de 2500 S.m<sup>-1</sup> à 300 S.m<sup>-1</sup> (soit une perte de 90%) pour un vieillissement de 3 jours. Cette chute est très rapide au cours des premières heures. En effet, la conductivité est divisée par deux pour un vieillissement de 8 heures. Il a été constaté que pour des vieillissements beaucoup plus importants (quelques semaines), les formulations devenaient noires et les films formés avaient une conductivité nulle.

Notre solution pour obtenir une bonne conductivité électrique en limitant l'oxydation des particules de cuivre par ajout de zinc n'est donc pas optimale. Par la suite, nous avons testé une autre voie en changeant le liquide de base de la formulation. En effet, l'oxydation du cuivre se produit car ce dernier réagit avec l'oxygène présent dans l'eau. En remplaçant l'eau par de l'éthanol, on peut donc supposer que cette oxydation sera limitée.

### **III. Changement de solvant : Remplacement de l'Eau par de l'Ethanol**

L'eau a été remplacée par de l'éthanol dans la suspension initiale de microfibrilles en phase aqueuse. 50 g de la solution de MFC (à 2% en masse) ont été mixés à 50 g d'éthanol et placés dans une centrifugeuse "Sigma 3-16" pendant 15 minutes à 4000 tours.min<sup>-1</sup>. Le surnageant (50 g) a été enlevé et la solution restante a été soumise au même traitement 5 fois consécutivement. De l'éthanol a été ajouté à la solution afin d'obtenir une concentration

(en masse) en microfibrilles égale à 1%. Il peut maintenant être considéré que la majorité de l'eau a été extraite et que les microfibrilles sont dans une solution d'éthanol.

Pour la réalisation des films, le procédé est le même que celui présenté précédemment (I.B.2.b) en remplaçant les MFC en phase aqueuse par les MFC dans l'éthanol.

## A. Premiers résultats

Dans cette partie, comme le cuivre n'est pas sensé s'oxyder, l'ajout de zinc n'a pas été effectué. Le ratio  $[\text{Cu}]$  a varié entre 80% et 97% et des mesures de conductivité ont été effectuées avec l'appareil 4-pointes.

Un premier examen des films a permis de voir que, contrairement au cas de films formés avec les formulations à base d'eau, le cuivre présent dans les films garde une couleur claire, semblable à celle des particules de cuivre métallique originel. Ceci est un signe que l'oxydation du cuivre est limitée au cours de la réalisation des films.

Pourtant, quelle que soit la concentration en cuivre, aucune conductivité n'est détectée sur les films. Au premier abord, ces résultats semblent très surprenants. En effet, l'utilisation de l'éthanol permet de limiter l'oxydation du cuivre et pourtant la conductivité est plus faible.

Ce comportement peut être expliqué par la variation de densité des films. En effet, les films à base d'éthanol ont une masse volumique plus faible que ceux à base d'eau. Par exemple, pour  $[\text{Cu}] = 97\%$ , elle est de  $860 \text{ kg.m}^{-3}$  pour celui à l'éthanol alors qu'elle est de  $1030 \text{ kg.m}^{-3}$  pour celui à l'eau. Il a été vu que pour avoir conduction, il existait un ratio volumique de cuivre critique à dépasser afin de garantir une conduction électrique. Cette valeur  $\Phi_{\text{Cu Crit.}}$  était aux alentours de 9.5%. Avec le film à base d'éthanol avec 97% de cuivre, on calcule un  $\Phi_{\text{Cu}}$  égal à 9.3%. Cette valeur étant inférieure au seuil de percolation, il est donc logique que les films à base d'éthanol ne conduisent pas l'électricité.

Ce phénomène de variation de masse volumique en fonction du solvant a déjà été constaté par Henriksson *et al.* lors de la formation de films constitués uniquement de microfibrilles de cellulose [17]. Ils ont, entre autre, constaté que moins le solvant est hydrophile, plus la porosité des films était importante. Bien que la cellulose ne soit pas soluble dans l'eau à cause de sa forte cohésion, il s'agit d'un composé très hydrophile. Ces composés hydrophiles ont pour capacité d'interagir avec les molécules d'eau par

l'intermédiaire des liaisons hydrogènes. Dans ce cas, grâce aux liaisons hydrogènes, le matelas fibreux est consolidé et dense. Si le solvant aqueux est remplacé par de l'éthanol, les liaisons hydrogènes sont réduites, voire inexistantes, ce qui entraîne une densité plus faible.

Le changement de solvant a permis de limiter l'oxydation des particules de cuivre, mais d'un autre côté les films formés ne conduisent pas en raison du faible ratio volumique en cuivre  $\Phi_{Cu}$ . Un traitement supplémentaire a donc été appliqué à ces films afin de densifier la structure. Le choix s'est porté sur une opération de calandrage grâce à une calandre de laboratoire.

## B. Calandrage

### 1. Caractéristiques de la calandre

La « soft » calandre utilisée est composée d'un rouleau métallique et d'un rouleau élastique déformable. La présence de ce rouleau élastique entraîne une déformation de ce dernier lors de la mise en pression et du passage d'un échantillon. Le nip de calandre correspond à la zone d'emprise entre les deux rouleaux. La largeur de cette nip (dans la direction de calandrage) permet de remonter à la pression  $P$  appliquée sur les échantillons grâce à l'équation 13.

$$P = \frac{C_L}{l_{Nip}} = \frac{M * 9.81}{l} \quad \text{Eq. 11}$$

Avec  $M$  la masse appliquée par la calandre,  $l$  la largeur de la calandre,  $C_L$  la charge linéique et  $l_{Nip}$  la largeur de nip.

La largeur de nip varie en fonction de nombreux paramètres tels que la charge appliquée par la calandre, la largeur de l'échantillon, son épaisseur. Cette valeur peut être déterminée de manière théorique grâce à la théorie de Hertz. Ce modèle permet de calculer la largeur de contact entre deux cylindres aux caractéristiques élastiques connues (modules d'Young et coefficients de Poisson) en fonction de leurs rayons et de la force normale appliquée (Equation 14).

$$\frac{l_{Nip}}{2} = \sqrt{\frac{4C_{Lin}}{\pi} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec  $l_{Nip}$  largeur de nip (m),



$C_{Lin}$	charge linéique (N/m),
$R_1, R_2$	rayons des rouleaux (m),
$E_1, E_2$	modules élastiques des rouleaux (Pa),
$\nu_1, \nu_2$	coefficients de Poisson des rouleaux.

Les hypothèses adoptées par Hertz pour établir ces équations sont les suivantes :

- Les surfaces sont parfaitement lisses
- La largeur de la zone de contact est faible devant le rayon des cylindres :  $l_{Nip} \ll R_1, R_2$
- Chaque solide peut être considéré comme une demi-espace élastique
- La zone de contact est sans frottement

Il est aussi possible de mesurer expérimentalement la largeur de nip en utilisant du papier carbone au cours de mesures statiques. La Figure 12 présente les résultats obtenus.

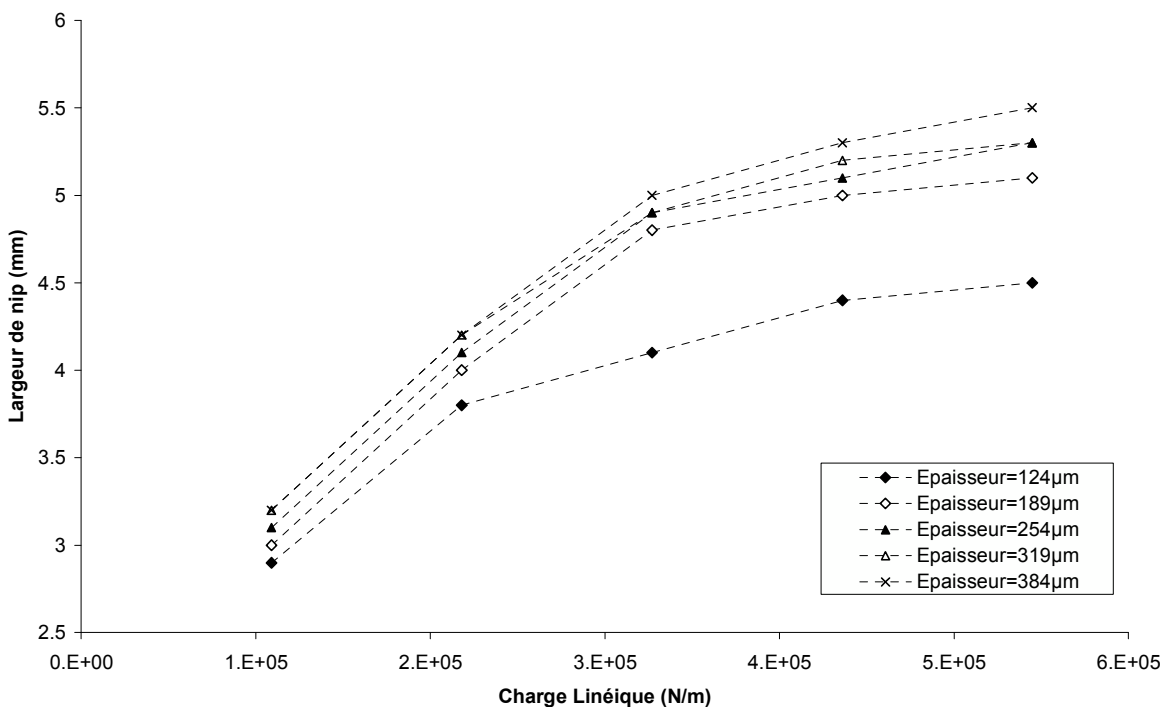


Figure 12 : Mesures de largeur de nip pour différentes masses appliquées et épaisseur de papier

La largeur de l'échantillon est de 4.5 cm. Cette dimension correspond au diamètre de nos échantillons.

La Figure 12 montre l'augmentation de la largeur du nip avec la masse appliquée et avec l'épaisseur de la feuille. Des mesures similaires réalisées par Guérin *et al.* ont montrés des résultats analogues [18]. De plus, au cours de cette étude, il a été vu que la largeur de nip déterminée à partir de la formule de Hertz donne des valeurs plus faibles. Ce résultat est normal étant donné que la présence du papier élargit le nip.

Les mesures de nip permettront ainsi par la suite de remonter à la pression moyenne appliquée sur les échantillons.

Il peut être intéressant de noter qu'une augmentation de la largeur de nip sous-entend un temps de contact plus important des échantillons avec les rouleaux, mais également une pression plus faible. Ce paramètre pourra être important par la suite lorsqu'un des rouleaux sera chauffé.

## 2. Influence de la pression et de la température de calandrage

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés principalement aux paramètres de calandrage tels que la pression appliquée sur les échantillons. L'influence du chauffage du rouleau métallique a aussi été examinée. Un échantillon de référence a été choisi : il s'agit d'un film à base éthanol avec un ratio  $[ ]_{Cu}$  égal à 97%.

Le calandrage a été effectué pour des pressions allant jusqu'à  $10^8$  Pa et deux températures de calandrage ont été testées : 25°C et 90°C.

### a) Caractérisation optique

#### (1) Coupe

La Figure 13 présente des images vues en coupe de deux films : l'un avant calandrage et l'autre après.

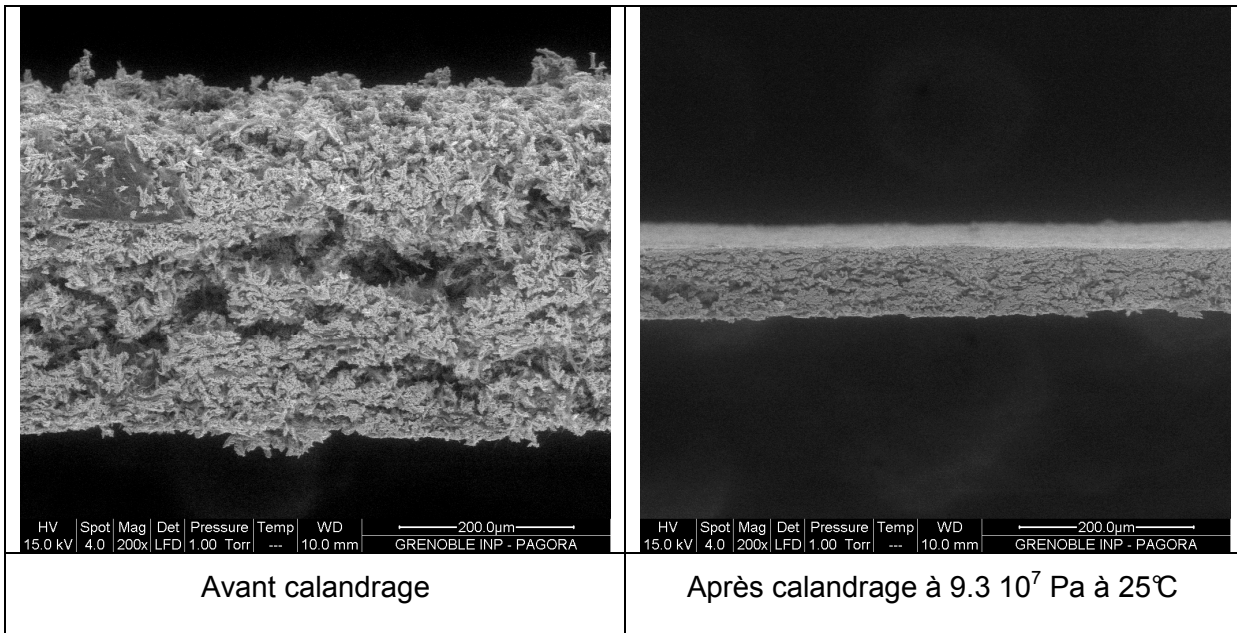


Figure 13 : Vues en coupe de deux films formés à base d'éthanol : l'un avant calandrage et l'autre après.  $[\text{Cu}] = 97\%$

Le calandrage entraîne une diminution de l'épaisseur pouvant aller jusqu'à 40%. Lors du traitement d'un papier standard par une « soft » calandre, l'état de surface est amélioré grâce au rouleau métallique, tandis que l'épaisseur de la feuille est relativement bien conservée. Dans notre cas, une diminution notable de l'épaisseur des films a été constatée.

## (2) Surface

L'état de surface a aussi été grandement amélioré. Ceci a pu être confirmé grâce à des mesures de brillance couramment utilisées pour caractériser l'état de surface d'un papier. L'échantillon de papier est éclairé sous un angle de 75° et l'intensité de la lumière réfléchiée sous le même angle d'observation est mesurée. Le brillant est fourni en pourcentage par rapport à un étalon de mesure (correspondant à 100%). Plus la valeur sera importante (donc brillant), plus l'échantillon sera lisse. Nous avons utilisé l'appareil Micro Gloss 75° de la société BYK Gardner. Les résultats sont présentés sur la Figure 14.

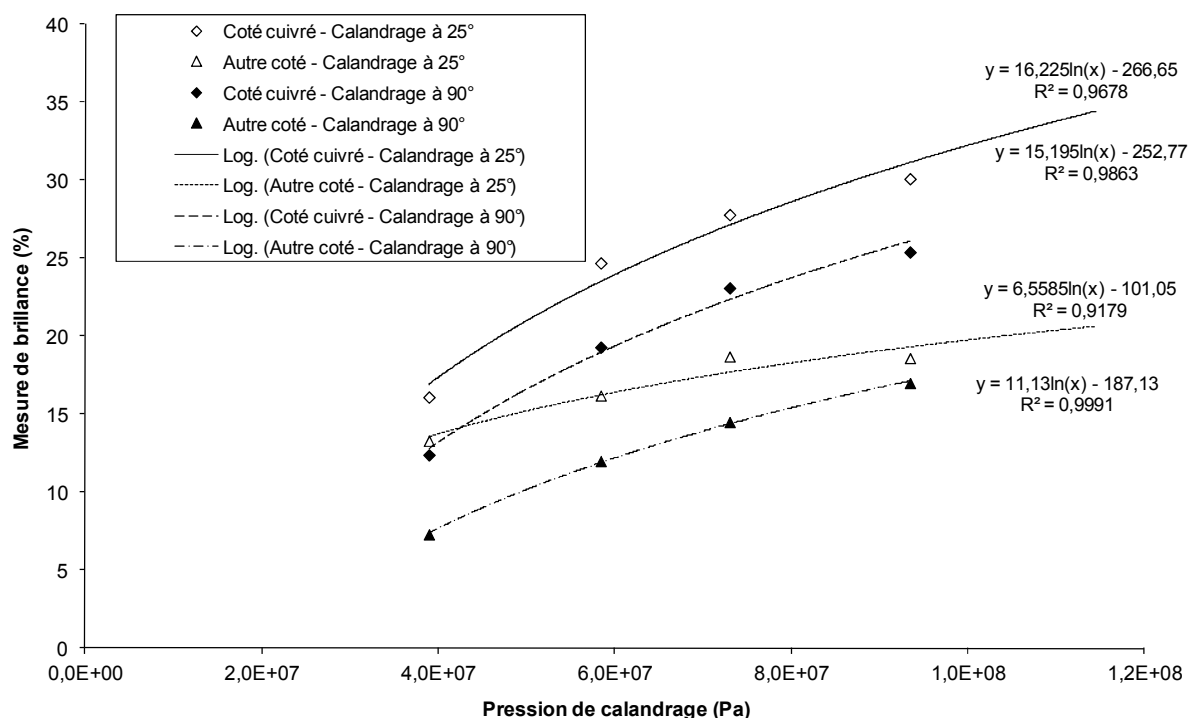


Figure 14 : Mesure de brillance sur les deux faces d'échantillons pour différentes pressions et température de calandrage

Un film non calandré a une valeur de brillance d'environ 1.5%, quel que soit le côté de mesure. Le fait de calandrer entraîne une augmentation de la brillance des échantillons et cette augmentation est d'autant plus forte que la pression de calandrage est importante. Ce résultat est explicable par le fait qu'une pression supérieure de calandrage permet par définition d'obtenir un meilleur état de surface. Pour nos différents échantillons, cette évolution suit une tendance logarithmique. Pour les papiers, une évolution assez proche est aussi constatée : la brillance augmente avec la pression de calandrage (ou avec le nombre de calandrages successifs), mais cette augmentation est de plus en plus faible jusqu'à tendre vers une valeur limite [20].

Par contre, le fait de calandrer à une température plus importante entraîne une diminution de la valeur de brillance. Ceci peut être expliqué par le changement de couleur du cuivre (il devient plus mat) lorsqu'il est chauffé. Il peut être noté que dans le cas des papiers standards, l'augmentation de la température entraîne, à l'inverse, une brillance plus importante.

De plus, une différence selon le côté de l'échantillon a été observée. Quelle que soit la pression ou la température de calandrage, le côté "cuivré" a une brillance plus importante que l'autre face. Comme la proportion de cuivre en surface sur cette face est plus importante, il est normal donc que la brillance soit aussi plus forte.

Parallèlement, des mesures de rugosité grâce à l'appareil Alicona ont été effectuées. Les résultats sont présentés sur la Figure 15.

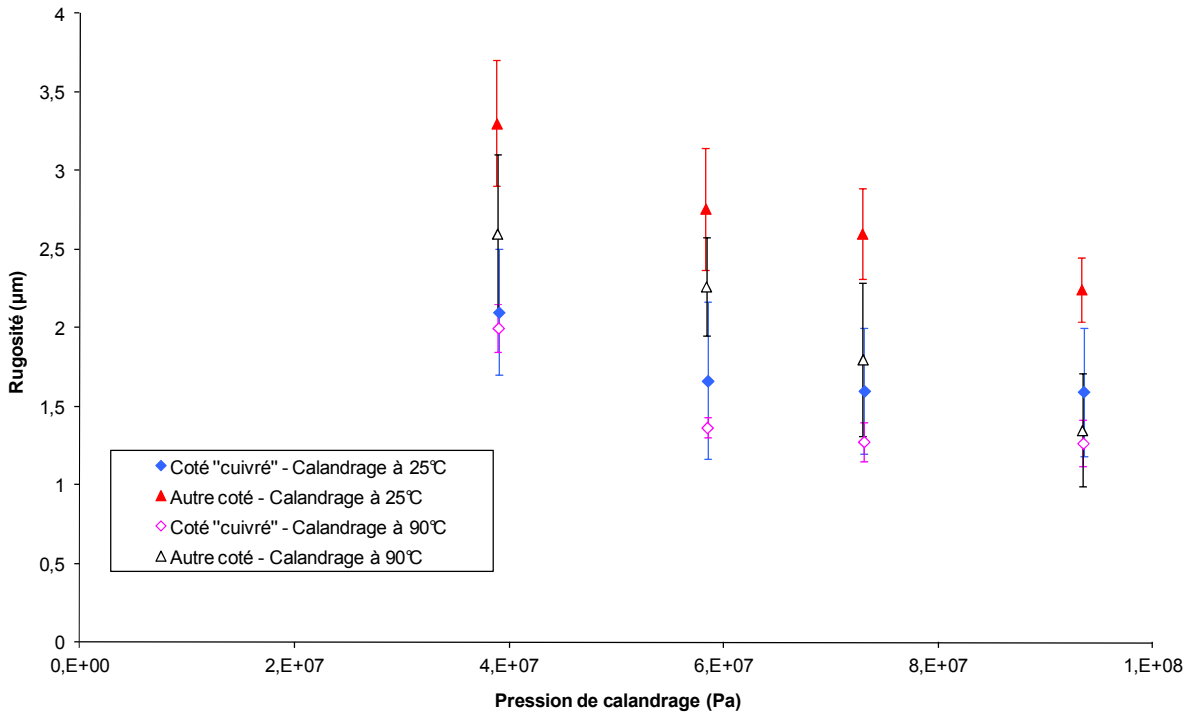


Figure 15 : Mesures de rugosité ( $S_a$ ) en fonction de la pression du calandrage

Les échantillons non calandrés ont une rugosité de  $6 \mu\text{m}$  pour le côté "cuvré" et de  $11 \mu\text{m}$  pour l'autre côté. Le fait de calandrer entraîne une diminution de la rugosité des échantillons. Cette diminution est d'autant plus importante que la pression est importante. Le fait de calandrer à une température plus importante entraîne une diminution de la rugosité.

### b) Conductivité électrique et ratio volumique $\Phi_{Cu}$

La Figure 16 présente les résultats de conductivité électriques obtenus pour les différents calandrages effectués. La valeur du ratio  $\Phi_{Cu}$  a aussi été notée. Les mesures correspondent à la moyenne des mesures sur chaque face. L'écart entre les mesures sur chaque face n'est pas significatif.

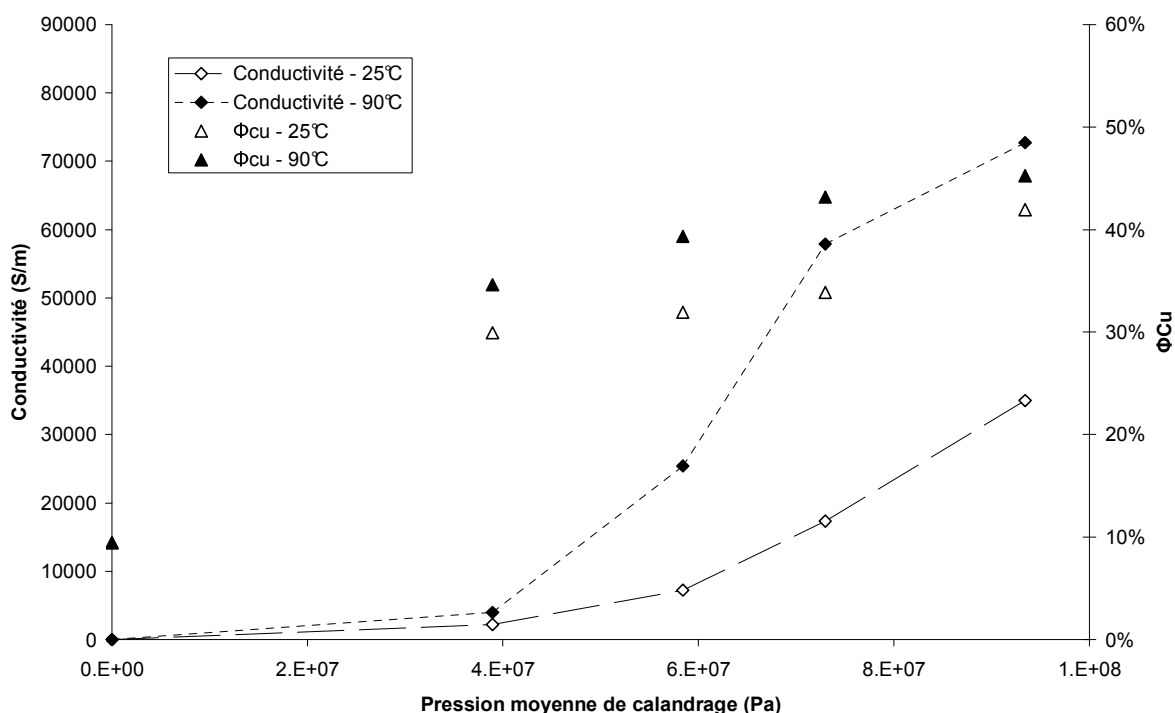


Figure 16 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur les valeurs de conductivité et de ratio volumique en cuivre

Tout d'abord, le fait de calandrer les échantillons entraîne immédiatement une conductivité électrique non nulle. De plus, l'augmentation de la pression de calandrage se traduit immédiatement par une augmentation de la conductivité électrique (de 2000 à 70000 S.m<sup>-1</sup>). Des essais de calandrages ont été effectués pour une pression supérieure à 10<sup>8</sup> Pa (1.15 10<sup>8</sup> Pa). Dans ce cas, l'écart-type des résultats de conductivité était très important. En effet, certains résultats donnaient une augmentation supplémentaire de la conductivité (de l'ordre de 120 10<sup>3</sup> S/m pour un calandrage à 90°C), tandis que d'autres entraînaient au contraire une chute de cette conductivité (de l'ordre de 45 10<sup>3</sup> S.m<sup>-1</sup> pour un même calandrage). Ce type de résultat a aussi été observé sur les échantillons calandrés à 25°C. Une hypothèse est que la pression appliquée est telle, que cela peut entraîner des fractures au sein du matériau et donc une diminution de la conductivité. Cette hypothèse n'a malheureusement pas pu être validée lors de l'observation des films. Par la suite, nous nous limiterons à une pression maximale de calandrage inférieure à 10<sup>8</sup> Pa.

Dans cette gamme de pression, le ratio volumique en cuivre Φ<sub>Cu</sub> des échantillons varie entre 30% et 45%, soit au moins trois fois plus que dans le cas d'un échantillon non calandré. Le calandrage à 90°C permet d'obtenir une meilleure conductivité et un ratio volumique en cuivre plus élevé (pour une pression donnée). L'augmentation de conductivité ne peut pas être due à un frittage des particules de cuivre car une température de l'ordre de 500°C serait nécessaire pour de telles particules ayant une taille supérieure au micron. Par

contre, cette différence de ratio volumique peut être due à une meilleure malléabilité des particules de cuivre avec l'augmentation de température. Cette hypothèse est validée par le calcul de  $\Phi_{Cu}$ . En effet, pour une pression de calandrage fixée, cette valeur est toujours plus importante à 90°C qu'à 25°C (entre 5% à 10% d'écart ).

Par la suite, la conductivité des films a été tracée en fonction du ratio  $\Phi_{Cu}$  dans les cas de calandrage avec et sans température. Les valeurs correspondent à des calandrages pour 4 pressions ( $3.9 \cdot 10^7$  Pa,  $5.8 \cdot 10^7$  Pa,  $7.3 \cdot 10^7$  Pa et  $9.3 \cdot 10^7$  Pa) et deux températures (25°C et 90°C).

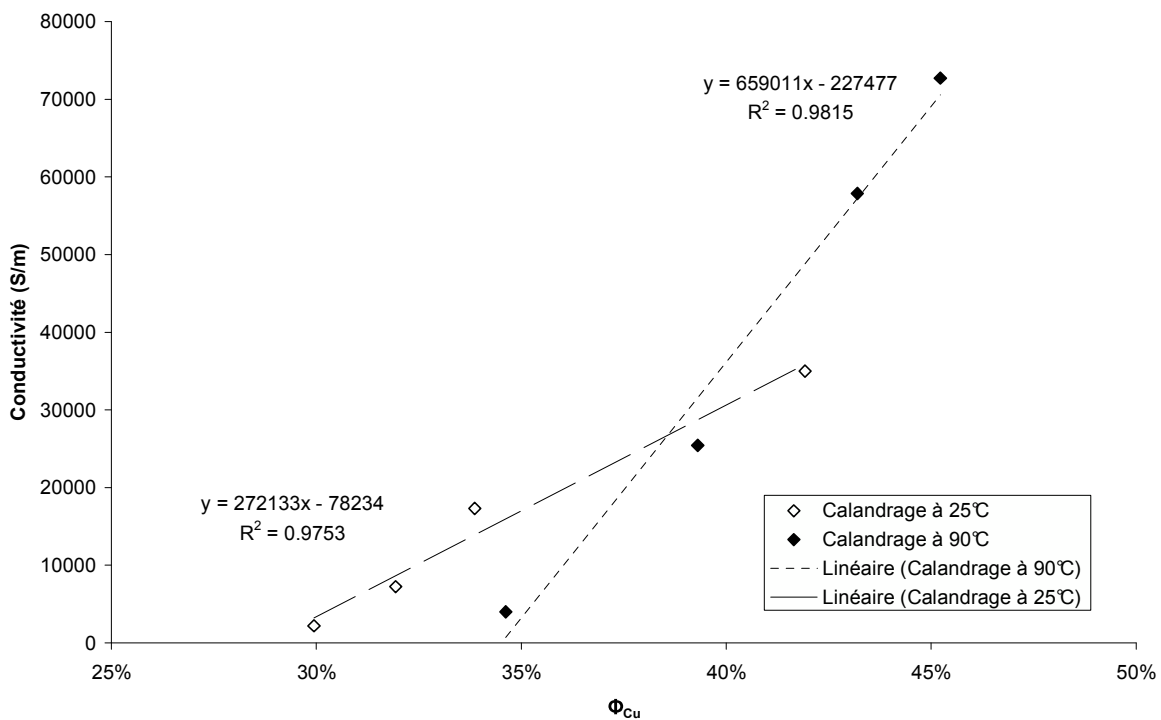


Figure 17 : Influence de  $\Phi_{Cu}$  et de la température de calandrage sur la conductivité électrique

La Figure 17 montre que la conductivité évolue de manière linéaire avec le ratio de masse volumique en cuivre  $\Phi_{Cu}$  sur la gamme étudiée. Cependant les courbes de tendance linéaires sont différentes selon que le calandrage ait été effectué à 25°C ou à 90°C. En effet, pour des ratios  $\Phi_{Cu}$  inférieurs à 35%, un calandrage à température ambiante entraîne une conductivité plus importante qu'avec température. A l'inverse, pour des ratios supérieurs à 40%, l'ajout de température lors du calandrage pour une pression fixée augmente la conductivité. De plus, le calandrage à chaud permet d'obtenir des valeurs de  $\Phi_{Cu}$  plus importantes. La température et la pression de calandrage ont ainsi des conséquences semblables sur la variation du ratio  $[\ ]_{Cu}$ .

### c) Calandrages successifs

Des tests de calandrages successifs ont été effectués sur un même échantillon afin d'examiner son influence sur la conductivité des films. La Figure 18 présente les résultats obtenus. Le calandrage a été effectué à  $9.3 \cdot 10^7$  Pa, car il s'agit de la pression à laquelle on densifie le plus nos échantillons.

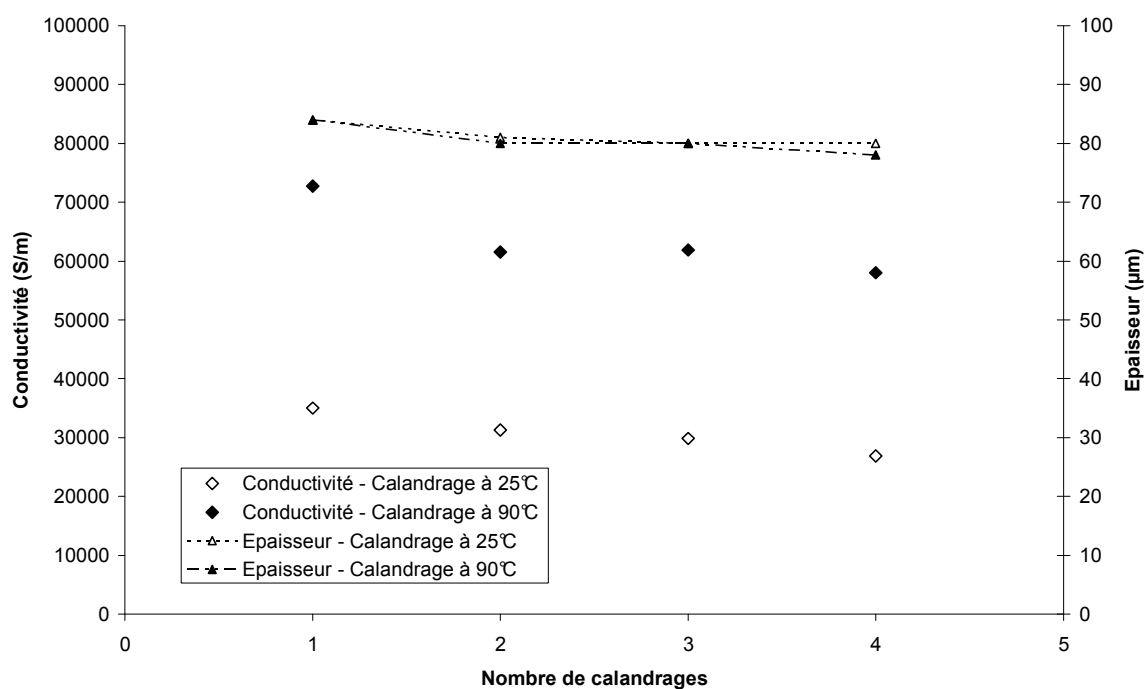


Figure 18 : Influence du nombre de calandrages successifs sur la conductivité des films. [Cu=97%, calandrage à  $9.34 \cdot 10^7$  Pa

Tout d'abord, il faut noter que le fait d'imposer des calandrages successifs n'a pas d'influence notable sur l'épaisseur. En effet, le film est comprimé à son épaisseur minimale dès le premier calandrage. Cependant, ces calandrages successifs ne sont pas sans conséquences. En effet, une baisse de la conductivité a pu être constatée avec l'augmentation du nombre de passages. Une hypothèse peut être que des micro-fractures apparaissent lors des cycles additionnels et cassent certaines liaisons qui s'étaient formées dans le film lors du premier calandrage. Cette hypothèse n'a pas pu être observée lors de l'examen des échantillons au MEB.

### 3. Propriétés mécaniques des films calandrés

Le calandrage de films, que ce soit de papiers ou de composites, a une influence notable sur les différences propriétés mécaniques des films. Dans cette partie, des mesures



de résistance à la traction ont été effectuées et l'impact de la pression et de la température de calandrage a ainsi pu être examiné. Pour cela, les échantillons ont subi des tests de traction jusqu'à leur rupture. La contrainte  $\sigma$  a été mesurée en fonction de l'allongement relatif (ou déformation)  $\varepsilon$ . De plus, le module de Young  $E$ , la contrainte de rupture  $\sigma_B$ , la déformation élastique  $\varepsilon_E$  et la déformation de rupture  $\varepsilon_B$  ont aussi été étudiés. La Figure 19 présente un exemple des tests de traction réalisés.

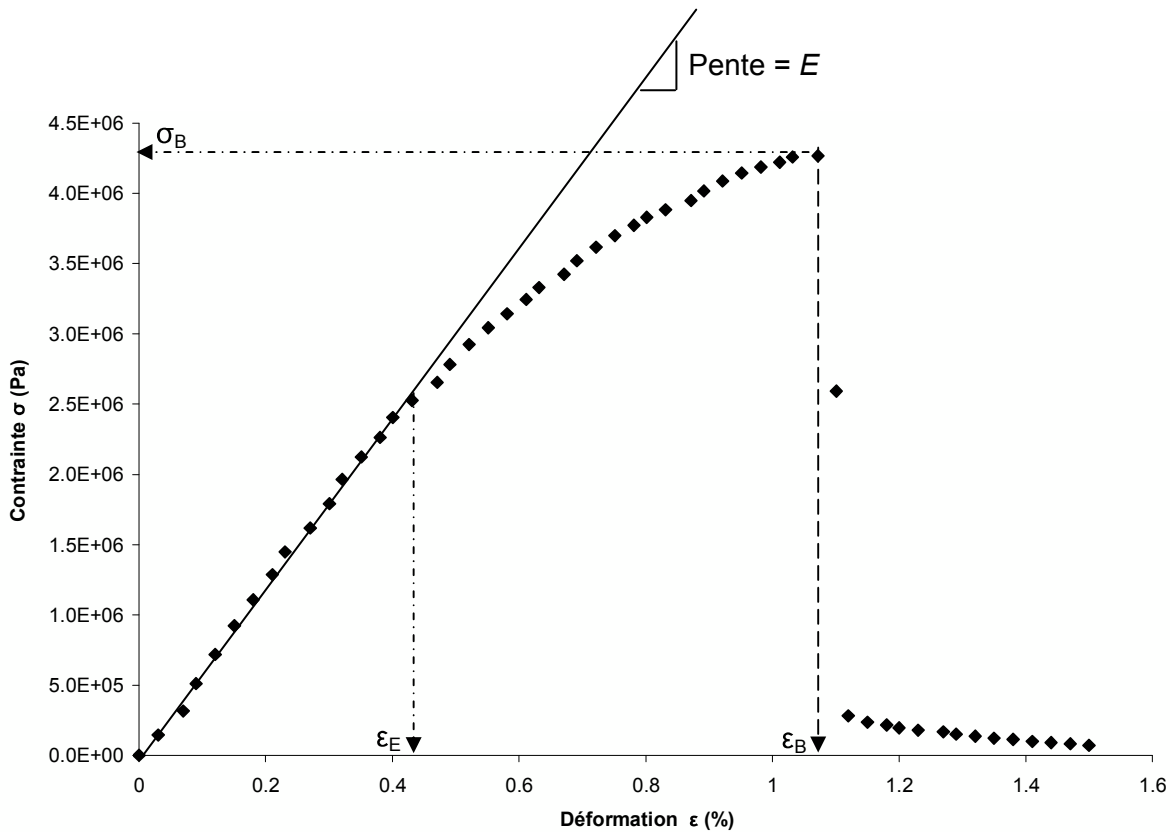


Figure 19 : Mesure de DMA.  $V=0.001$  mm/s. Echantillon : [ $]_{Cu}=97\%$ , calandrage à  $5.85 \cdot 10^7$  Pa à  $25^\circ\text{C}$

Tous les films ont le même comportement général avec un domaine élastique suivi par une transition plastique et finissant par une rupture. La pente de la partie linéaire représente le module de Young  $E$  (aussi appelé module élastique). Les films étant partiellement constitués d'air, on parlera par la suite de contraintes apparentes et de module apparent.

#### a) Module de Young apparent et rigidité

La Figure 20 présente l'évolution de la pression de calandrage sur le module de Young apparent des films pour deux températures de calandrage.

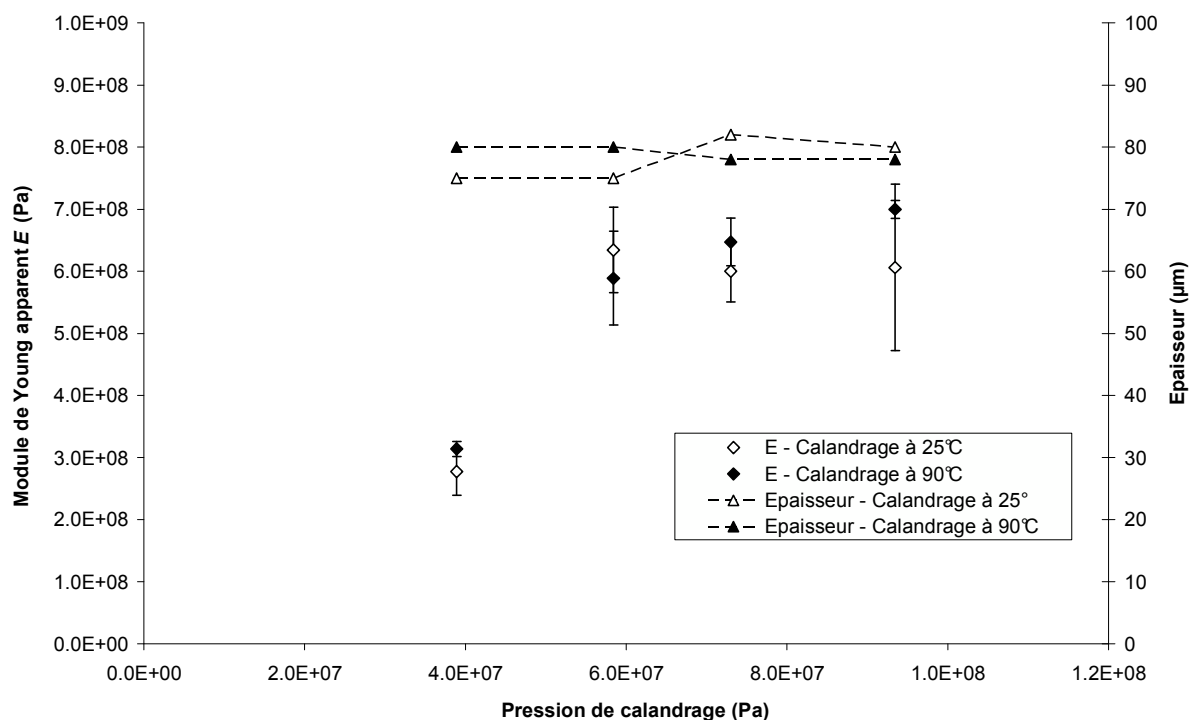


Figure 20 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur le module de Young  $E$ . [ $]\text{Cu}=97\%$

Il a été vu que l'augmentation de la pression entraînait une densification des échantillons (Figure 16). Ici les épaisseurs des films calandrés sont relativement proches en raison des différences d'épaisseur des différents films avant le procédé de calandrage.

Le module de Young des films varie entre  $3.10^8$  et  $7.10^8$  Pa. Ces valeurs restent faibles par rapport aux modules du cuivre ( $124.10^9$  Pa [21]) ou de films de microfibrilles ( $10.10^9$  Pa [22]). Il peut être noté que le module de Young d'une unique microfibrille de cellulose est proche de  $140 10^9$  Pa. Cette mesure a été réalisée par Iwamoto *et al.* grâce à des mesures de microscopie à force atomique [23].

Les composites de MFC-Cu ont un module de Young plus faible que chaque composant pris indépendamment. Ce résultat est explicable par la grande porosité des films, ainsi que par la présence de particules de cuivre « non liées ». En effet, les microfibrilles permettent le maintien mécanique de la majorité des particules, mais ne peuvent pas garantir la cohésion de l'ensemble du film.

Pour une faible pression de calandrage ( $4 10^7$  Pa), le module élastique des films est plus faible que pour les films calandrés à une pression supérieure. Dans ce cas, les particules ne sont pas très bien liées les unes aux autres. Avec l'augmentation de la pression, les particules se déforment et se retrouvent plus agglomérées et cela explique l'augmentation du module des films jusqu'à  $7.10^8$  Pa. De plus, il peut être noté que la

température de calandrage n'a pas d'influence significative sur les valeurs du module (sur la plage étudiée).

Une augmentation du module de Young d'un matériau est connue pour entrainer un accroissement de sa raideur. Les films non calandrés ont pour particularité d'être souples, mais le calandrage entraine une augmentation du module de Young.

De nombreuses méthodes ont pu être utilisées pour caractériser la rigidité à la flexion de matériaux à base de papier (flexion 3-points, flexion 4-points, extensométrie, mesures ultrasoniques). Koran a proposé de bonnes corrélations linéaires entre ces différentes techniques avec des coefficients de corrélation variant entre 0.90 et 0.99 [24].

La méthode basée sur l'extensométrie permet sous certaines conditions de relier la rigidité en flexion  $R_f$  en fonction du module de Young  $E$  et de l'épaisseur  $e$  des échantillons.

$$R_f = \frac{E.e^3}{12} \quad \text{Eq. 13}$$

Grâce aux mesures précédentes du module de Young, la rigidité à la flexion des différents films a été tracée sur la Figure 21 en fonction de la pression et de la température de calandrage.

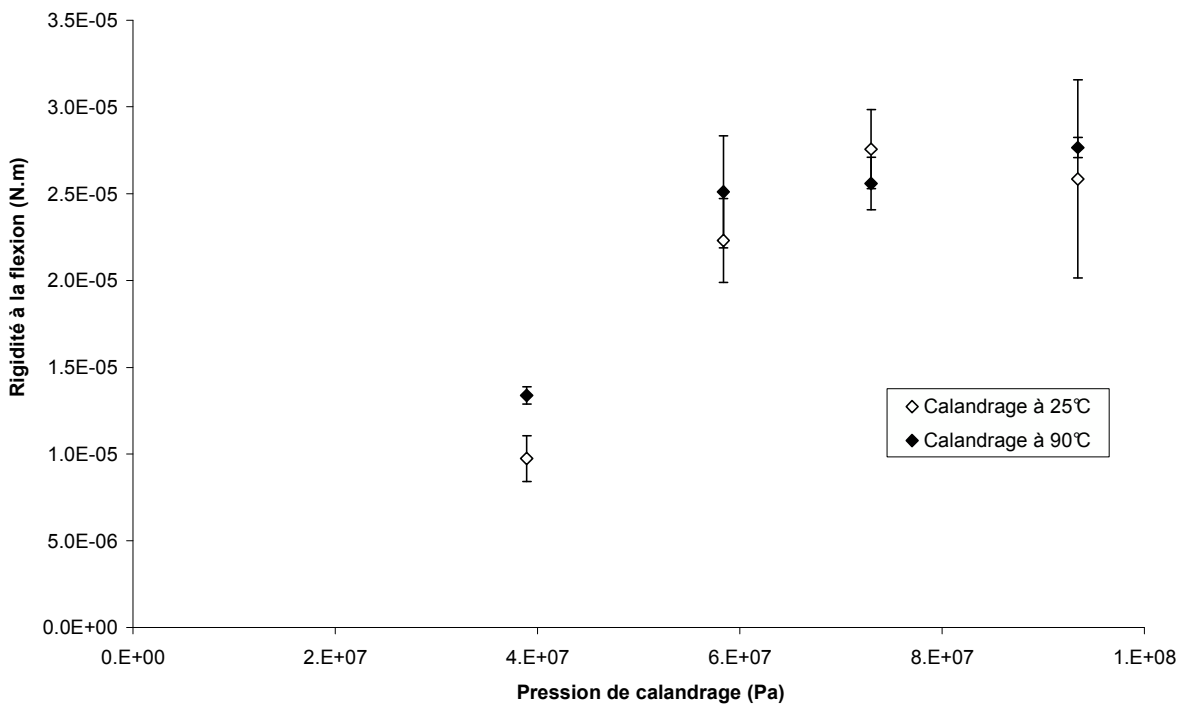


Figure 21 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur la rigidité à la flexion. [ ]<sub>Cu</sub>=97%

La Figure 21 montre que la pression de calandrage la plus faible entraîne la rigidité en flexion la moins importante. Avec l'augmentation de la pression de calandrage, la valeur de la rigidité augmente alors jusqu'à  $3.10^{-5}$  N.m. En comparaison, un film de même épaisseur composé uniquement de cuivre aurait une rigidité proche de  $5 \cdot 10^{-3}$  N.m<sup>-1</sup>, soit une valeur près de 100 fois plus élevée. D'un autre côté, des feuilles de papier journal (épaisseur : 73  $\mu$ m, grammage 45 g.m<sup>-2</sup>) ont une valeur d'environ de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$  N.m. Ces résultats montrent que, dans ces conditions, le calandrage permet d'augmenter la conductivité électrique des films, tout en préservant les propriétés mécaniques et leur aptitude à la flexion.

### b) Contrainte de rupture

Les mesures de résistance à la traction ont également permis d'obtenir les valeurs de la contrainte apparente de rupture  $\sigma_B$ . La Figure 22 présente les résultats obtenus en fonction de la pression appliquée lors de calandrage.

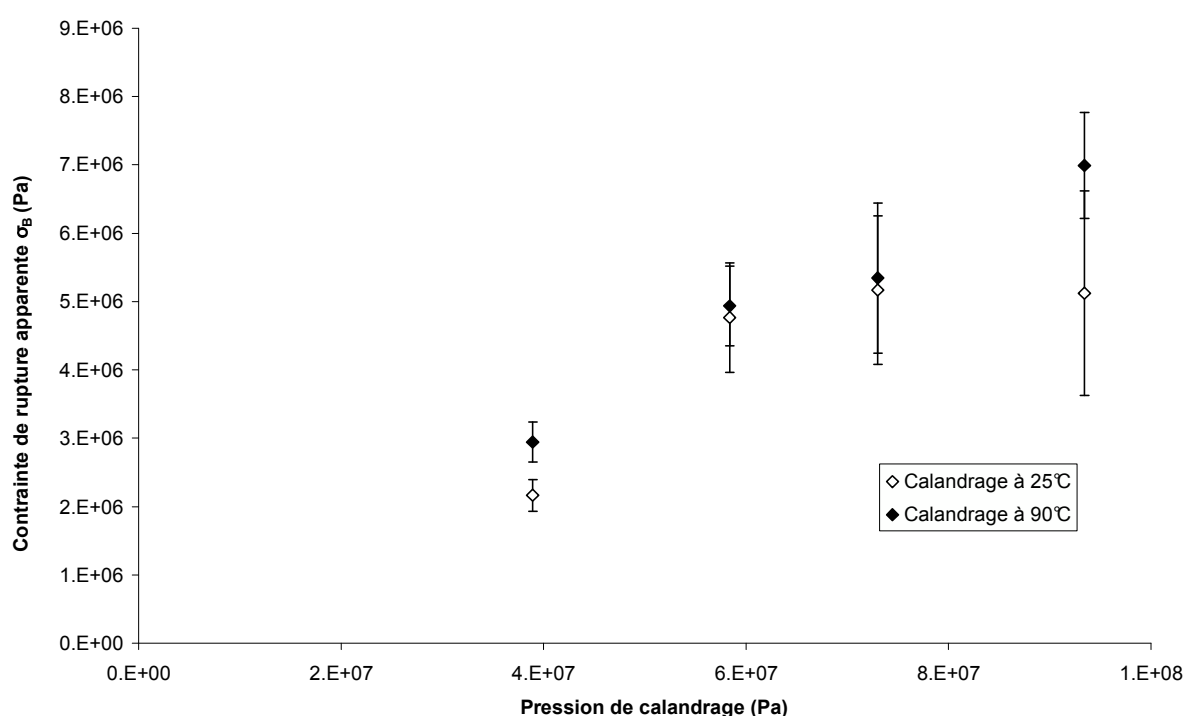


Figure 22 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur la contrainte de rupture

La contrainte de rupture apparente  $\sigma_B$  des films varie entre  $2 \cdot 10^5$  Pa et  $7 \cdot 10^5$  Pa. Cette grandeur est de  $470 \cdot 10^5$  Pa pour le cuivre [25] et proche de  $100 \cdot 10^5$  Pa pour les films de microfibrilles de cellulose [26][27][28]. Cette valeur est beaucoup plus faible pour les films composites, car la rupture ne se produit ni au sein d'une particule de cuivre ou d'une

microfibrille, ni entre des microfibrilles. Ici, elle se produit là où les liaisons sont les plus faibles, c'est-à-dire entre les microfibrilles et les particules de cuivre. Cette conclusion peut être tirée de l'examen d'une image FEG d'un film présentée sur la Figure 23.

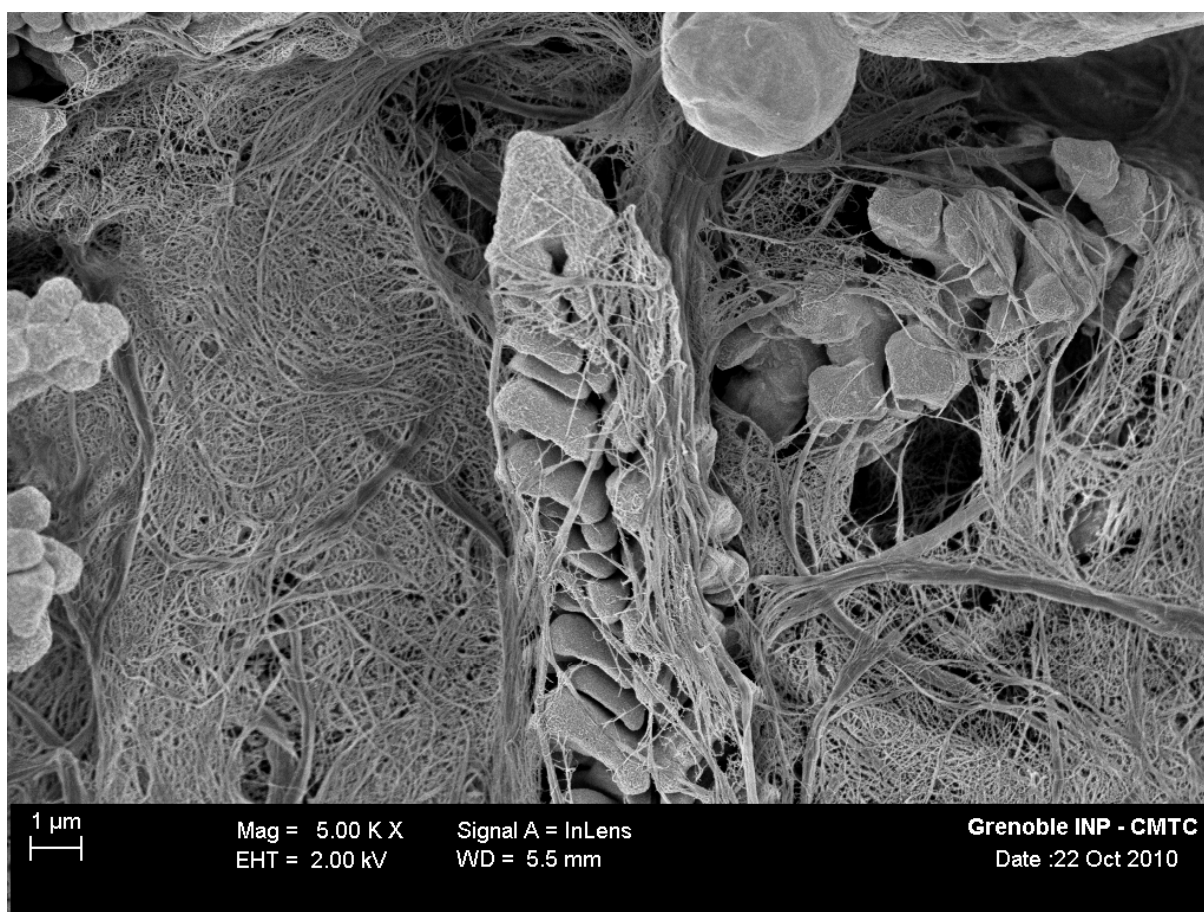


Figure 23 : Image FEG d'un film composite MFC-Cu. [ ]<sub>Cu</sub>=97%

Cette image montre que les microfibrilles agissent comme une toile d'araignée avec les particules métalliques en les enveloppant. Lorsqu'une traction est appliquée, la contrainte est appliquée à l'ensemble du film. A un certain niveau, les liaisons entre les microfibrilles et les particules de cuivre ne sont plus assez résistantes pour résister aux forces appliquées. Un « déchirement » progressif se produit alors entre les différents constituants du film.

La contrainte de rupture apparente est sensiblement la même pour les échantillons calandrés à une pression supérieure à  $6 \cdot 10^7$  Pa (dans la gamme de mesure). Il peut être supposé qu'à partir de ces pressions, les films sont suffisamment homogènes pour que l'impact des points faibles qui créent la rupture soit réduit.

Le calandrage avec température (90°C) ne semble pas avoir d'impact notable sur les valeurs de contraintes de rupture apparente.

c) *Allongement élastique et allongement de rupture*

La Figure 24 présente l'évolution de la déformation élastique  $\epsilon_E$  et de la déformation de rupture  $\epsilon_B$  en fonction de la pression de calandrage.

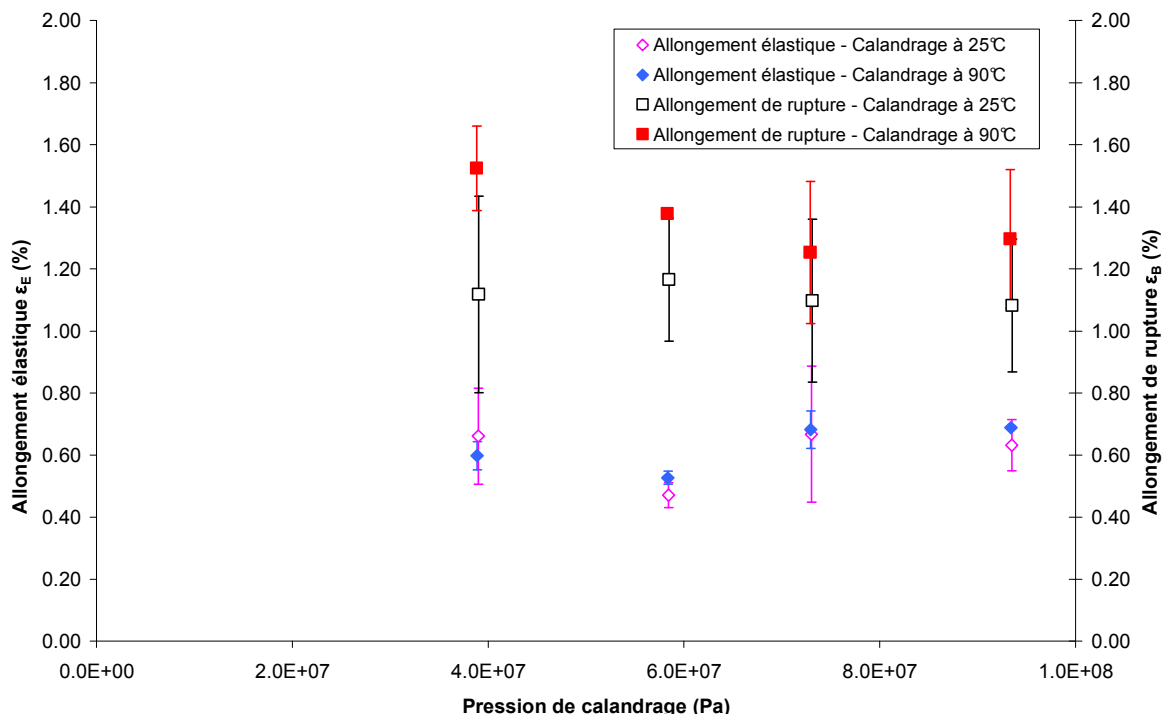


Figure 24 : Influence de la pression et de la température de calandrage sur les valeurs d'allongement élastique et de rupture

L'allongement élastique des films varie entre 0.47% et 0.7%, tandis que l'allongement de rupture évolue entre 1.08% et 1.52%.

L'allongement de rupture pour un film composé uniquement de MFC varie entre 2.7% [26] et 5%-11% [27][28] selon le mode de préparation. Pour du cuivre en masse, cette valeur peut atteindre 50% (là aussi, cette valeur est très dépendante du mode d'obtention). Dans le cas des films MFC-Cu, la contrainte de rupture est plus faible car les liaisons entre le cuivre et les microfibrilles se rompent rapidement. Cette baisse d'allongement due à la diminution des liaisons hydrogènes a aussi été constatée par Goto [31] lors de l'étude de composites conducteurs à base de pulpe de papier et de polyaniline.

Ici, l'allongement élastique correspond à la déformation à laquelle le déchirement des échantillons commence. En effet, à ces valeurs, les microfibrilles ou les particules de cuivre ne sont pas dans leur domaine plastique. Il peut être noté que la pression de calandrage n'a pas d'impact significatif sur les valeurs d'allongement élastique et de rupture dans le domaine de pression étudié. Un calandrage à 90°C n'a pas d'effet sur l'allongement

élastique, tandis qu'il semble permettre l'obtention d'une meilleure valeur de déformation de rupture.

## IV. Mesure de résistance en compression

Précédemment, toutes les caractérisations électriques ont été effectuées en surface, d'un côté ou l'autre du film. Contrairement à des dépôts conducteurs sur un support, notre support est intégralement conducteur. Le transfert du courant est donc possible d'une face à l'autre d'un même film. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à caractériser la conductivité de nos films dans l'épaisseur. De part la forme de l'appareil, la mesure 4-pointes n'est donc plus réalisable. De plus, l'utilisation directe d'un ohm-mètre n'est pas possible car à cause de la grande porosité de nos films, les pointes pénètrent profondément à travers le film et le courant passe directement d'une pointe à l'autre sans transiter par l'échantillon.

De plus, il a été vu que le fait de comprimer les films permettait d'augmenter le ratio volumique de cuivre  $\Phi_{Cu}$  et donc la conductivité.

Ici, il a été fait le choix de mesurer la conductivité en fonction de la compression appliquée sur les films. Pour cela, les échantillons ont été placés dans une presse et la conductivité est mesurée en direct lors de la mise en pression des échantillons. Le détail de l'expérience a été présenté dans le chapitre « Matériels et Méthodes ».

### A. Caractéristiques de la presse

Afin de caractériser nos échantillons, différentes caractérisations inhérentes à notre montage sont nécessaires.

#### 1. Déplacement et raideur du capteur de force

La mesure d'épaisseur est réalisée grâce à un micromètre mesurant le déplacement du vérin appliquant la compression. L'initialisation du niveau de référence du micromètre est obtenue en mettant en contact le vérin et le capteur de force (sans échantillon).

Or, le capteur de force se déforme en fonction de la force qui lui est appliquée. La Figure 25 schématise les différentes épaisseurs à considérer lors de la mise en pression d'un échantillon.

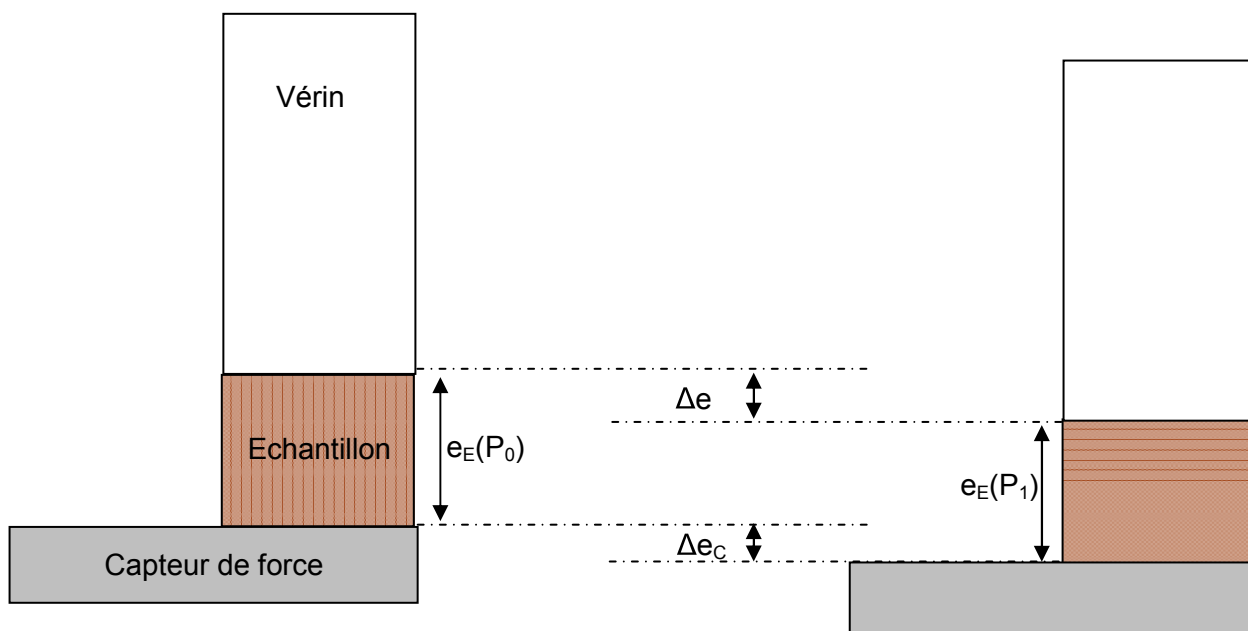


Figure 25 : Schéma de principe de fonctionnement du capteur de force

D'après le montage de notre expérience, l'épaisseur mesurée par le micromètre  $e$  prend alors en compte la variation d'épaisseur réelle de l'échantillon, mais aussi la déformation du capteur due à la pression appliquée.

$$e = e_E(P_0) - \Delta e \quad \text{Eq. 14}$$

$$e_E(P_1) = e_E(P_0) - \Delta e + \Delta e_c \quad \text{Eq. 15}$$

- Avec  $e$  la mesure d'épaisseur effectuée par le micromètre
- $e_E(P_0)$  l'épaisseur initiale de l'échantillon
- $e_E(P_1)$  l'épaisseur réelle de l'échantillon sous une pression  $P_1$
- $\Delta e$  le déplacement du vérin
- $\Delta e_c$  le déplacement dû à la déformation du capteur

Une mesure à vide a alors été effectuée pour déterminer le déplacement du capteur en fonction de la pression appliquée. Les résultats sont présentés sur la Figure 26.



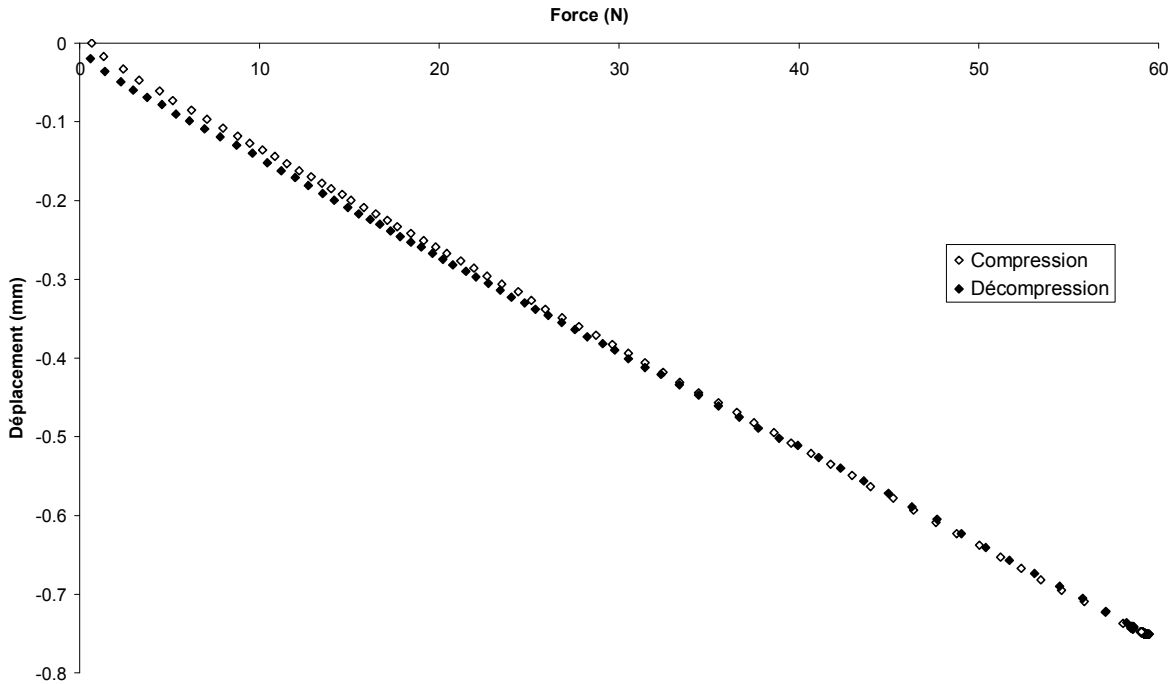


Figure 26 : Déplacement du capteur de force en fonction de la force appliquée

Les résultats montrent que la force mesurée par le capteur et le déplacement associé suivent une évolution linéaire. De plus, excepté aux faibles forces, il n'y a pas de phénomène d'hystérésis entre la phase de compression et de dépression. La raideur du capteur correspond à l'inverse de la valeur absolue de la pente de la courbe. Ici, la valeur obtenue est d'environ  $8.2 \cdot 10^4 \text{ N.m}^{-1}$ .

## 2. Surface de contact en fonction de la pression appliquée

Le capteur de force enregistre la force appliquée sur l'échantillon. Le vérin a un diamètre de 3.7 mm, tandis que les échantillons sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce de 4 mm de diamètre. Les surfaces étant différentes, un papier réagissant à la pression a été utilisé pour déterminer la surface de l'échantillon qui est sous contrainte. Les capsules de colorant présentes dans ce papier pression se rompent pour une pression supérieure à 0.2 MPa. Le diamètre de l'empreinte  $d$  a été mesuré en fonction de la force  $F$  détectée par le capteur de force. La pression  $P$  est alors obtenue grâce à l'équation 19.

$$P = \frac{F}{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad \text{Eq. 16}$$

La Figure 27 présente les résultats obtenus.

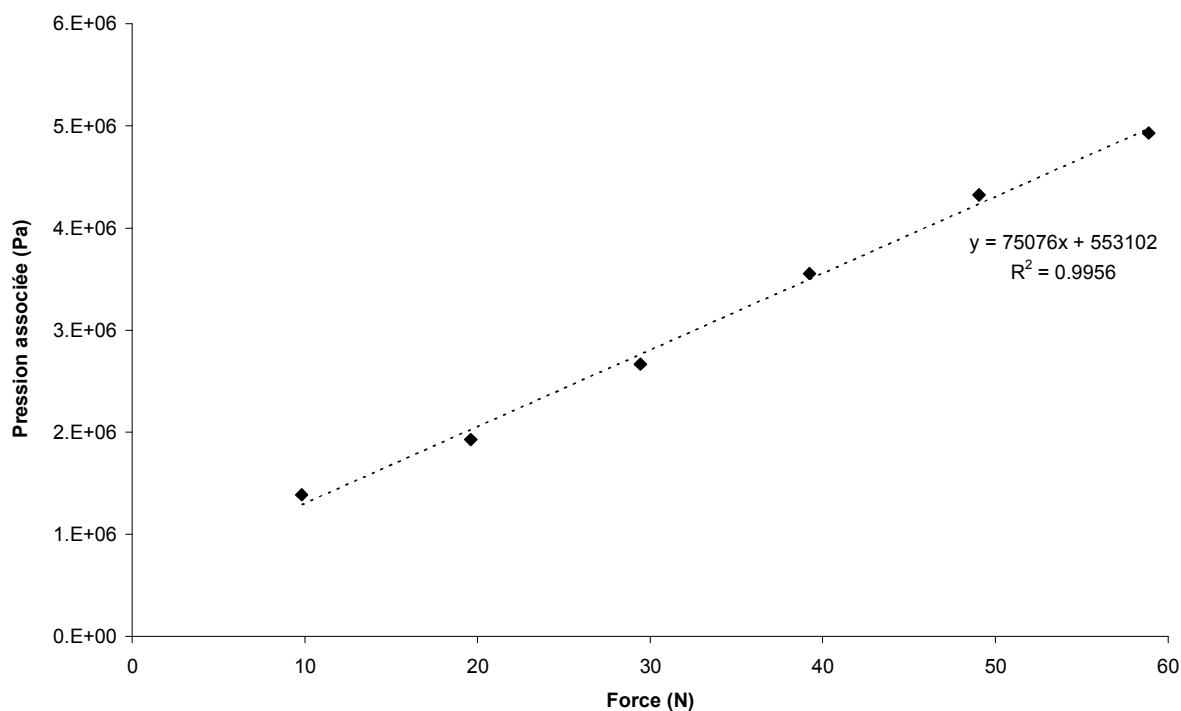


Figure 27 : Evolution de la pression appliquée en fonction de la force appliquée sur le capteur

On constate que l'évolution de la pression en fonction de la masse est linéaire, car le diamètre de l'empreinte reste quasiment constant. Cette relation est valable sur la gamme de 1 à 6 kg. Pour une masse inférieure, cela n'est plus le cas.

Par la suite, cette relation sera utilisée pour passer de la masse mesurée par le capteur à la pression appliquée en chaque point de l'échantillon.

### 3. Mesures de résistance électrique

Les mesures électriques se font grâce à un ohmmètre dont les électrodes sont chacune placées d'un côté de l'échantillon. La mesure de résistance  $R_{Totale}$  englobe donc l'ensemble de la résistance du circuit. L'intérêt est porté uniquement à la résistance intrinsèque  $R_{Film}$  des échantillons.

$$R_{Totale} = R_{Film} + R_{Circuit} + R_{Contact} \quad \text{Eq. 17}$$

Avec  $R_{Circuit}$  la résistance interne du circuit (câbles, électrodes,..)

$R_{Contact}$  la résistance de contact entre les électrodes et le film

En faisant fonctionner le circuit à vide (contact direct entre les 2 électrodes),  $R_{Circuit}$  a été mesurée comme égale à 0.21  $\Omega$ .

La résistance de contact  $R_{Contact}$  sera déterminée par la suite.

## B. Résultats

### 1. Procédure

Au cours de cette étude, un profil de consigne triangle a été utilisé afin d'effectuer une compression puis une décompression des différents échantillons. Le pilotage a été asservi en pression. Chaque cycle a été effectué entre une pression initiale de 70 kPa (pression minimale pour garantir la stabilité de la pression) et une pression maximale de 4.63 MPa. Un cycle compression/dépression dure 210 secondes.

### 2. Résultats

La Figure 28 présente l'exemple de mesure de la résistance électrique et de l'épaisseur d'un film ( $[Zn]=5\%$ ) lors d'un cycle de compression/décompression. Le premier graphe représente l'évolution de la résistance et de l'épaisseur en fonction de la pression appliquée, tandis que le second présente la variation de résistance en fonction de l'épaisseur du film au cours des phases de compression et décompression.

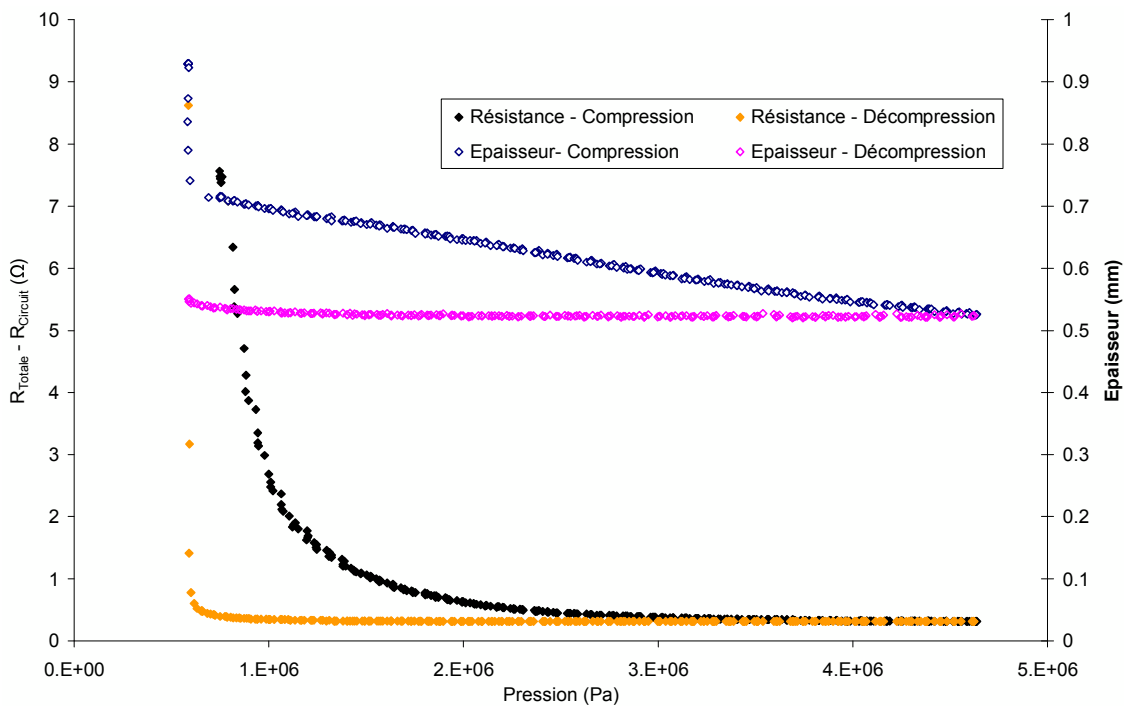


Figure 28 : Variation de la résistance et de l'épaisseur en fonction du temps.  $[Zn]=15\%$

La Figure 28 montre que lors de la compression du film, l'épaisseur du film décroît. L'épaisseur diminue rapidement lors du début de la compression (jusqu'à environ 0.7 MPa). Pendant cette phase, le matériau se déforme très facilement. Ceci est du à la grande porosité des films. A partir de 0.7MPa, la diminution d'épaisseur est beaucoup moins rapide. Dans le même temps, la résistance diminue de manière régulière en suivant une loi de type inverse. Ces tendances ont pu être observées sur tous les échantillons étudiés (présence de zinc ou non, solvant : eau ou éthanol).

Lors de la décompression, les valeurs d'épaisseurs et de résistance ne varient quasiment plus jusqu'à ce la pression redescende en dessous de 0.7 MPa. En dessous de cette valeur, une ré-augmentation de la résistance est observée. Un phénomène d'hystérésis est ainsi constaté, que ce soit pour l'épaisseur ou la résistance.

### 3. Calcul de la résistance surfacique

Il a été vu que la mesure de la résistance correspondait à la résistance intrinsèque du film plus celle de contact entre le film et les électrodes. Pour déterminer cette dernière, des films de différentes épaisseurs ont été réalisés et la résistance correspondante a été notée. Ces mesures ont été réalisées à différentes pressions. Un exemple est donné sur la Figure 29.

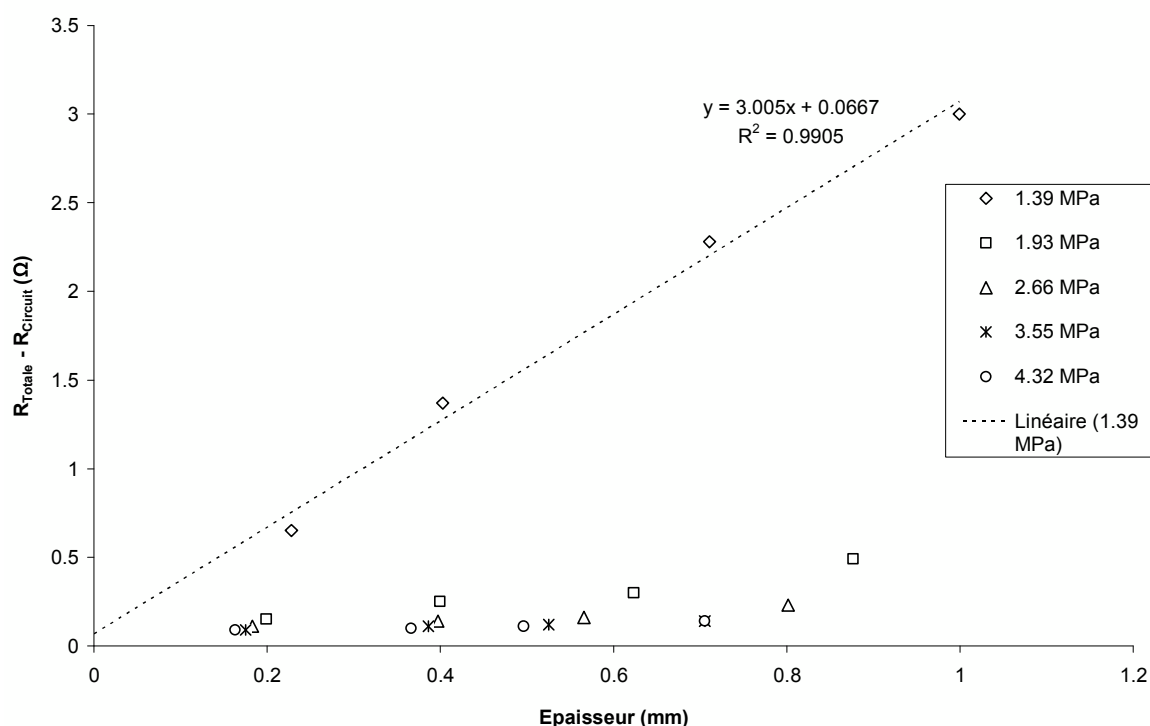


Figure 29 : Résistance et épaisseur de différents films pour différentes pressions de compression. [ ]<sub>cu</sub>=97% ; [ ]<sub>zn</sub>=0%

La Figure 29 présente la variation d'épaisseur et de résistance en fonction de la pression appliquée sur différents films. Pour une pression donnée, plus l'épaisseur du film est importante, plus la résistance est forte. De même, pour une épaisseur fixée, la résistance diminue avec la pression appliquée. En faisant l'hypothèse d'une variation linéaire de la résistance  $R_{Film}$  en fonction de la variation d'épaisseur du film, la résistance de contact  $R_{Contact}$  a pu être déterminée grâce à l'équation suivante :

$$R_{Totale} - R_{Circuit} = R_{Lin} \times e + R_{Contact} \quad \text{Eq. 18}$$

Avec  $R_{Lin}$  la résistance linéaire du film

$e$  l'épaisseur du film

Ainsi, la résistance de contact peut être déterminée par un calcul de régression linéaire. Ici, une valeur de  $0.0667\Omega$  a été obtenue pour des films ( $[ ]_{Cu} = 97\%$  ;  $[ ]_{Zn} = 0\%$ ) à une pression de 1.39 MPa. De cette manière, la résistance de contact a été déterminée pour les différents échantillons et pour différentes pressions. La Figure 30 présente les résultats obtenus.

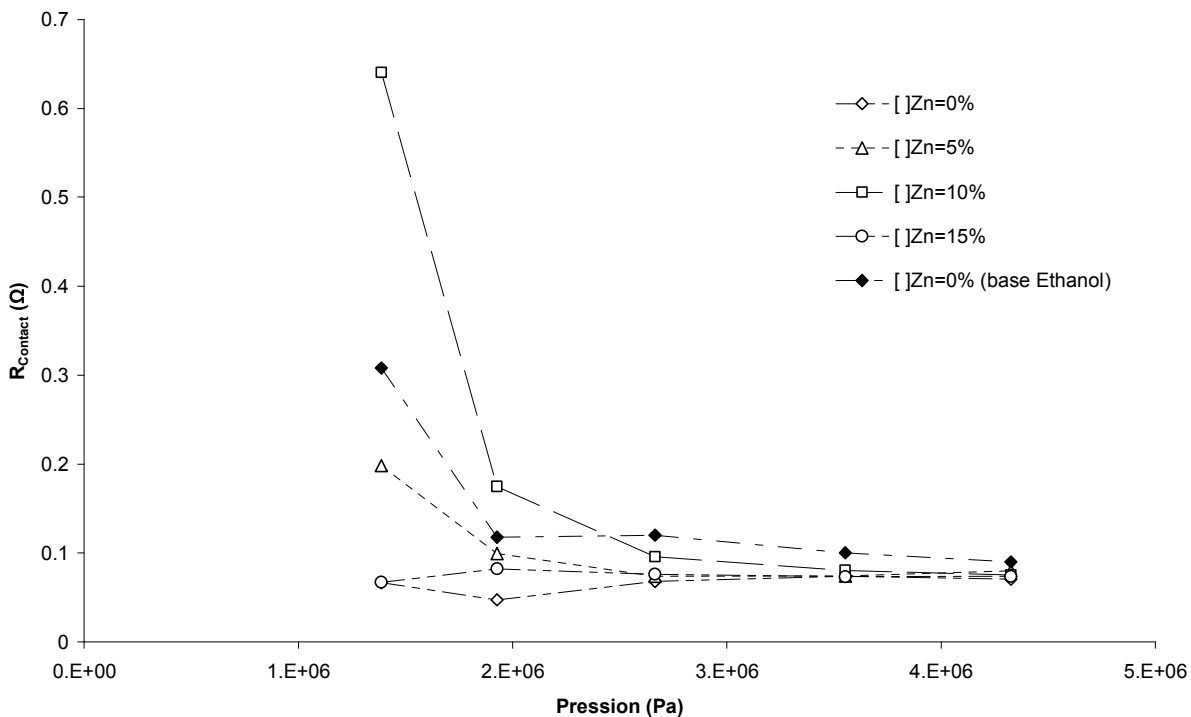


Figure 30 : Résistance de contact en fonction de la composition des films et de la pression appliquée

Les résultats de la Figure 30 présentent les valeurs de résistance de contact en fonction de la composition des films, ainsi que de la compression appliquée. Tout d'abord, il peut être noté que cette résistance diminue avec l'augmentation de la compression, et ceci quelle que soit la composition des films. Ce résultat peut être explicable par la rugosité des

films. En effet, il a été vu précédemment, que les films avaient une rugosité de l'ordre de quelques microns. A cause de cette rugosité, une certaine partie de la surface du film n'est pas en contact avec les électrodes. Lors de la compression, la rugosité diminue et des contacts supplémentaires apparaissent entre le film et les électrodes. Ceci entraîne alors une diminution de la résistance de contact.

La Figure 31 présente une récapitulation de la répartition des différentes résistances pour les différents échantillons en fonction de la valeur de la compression.

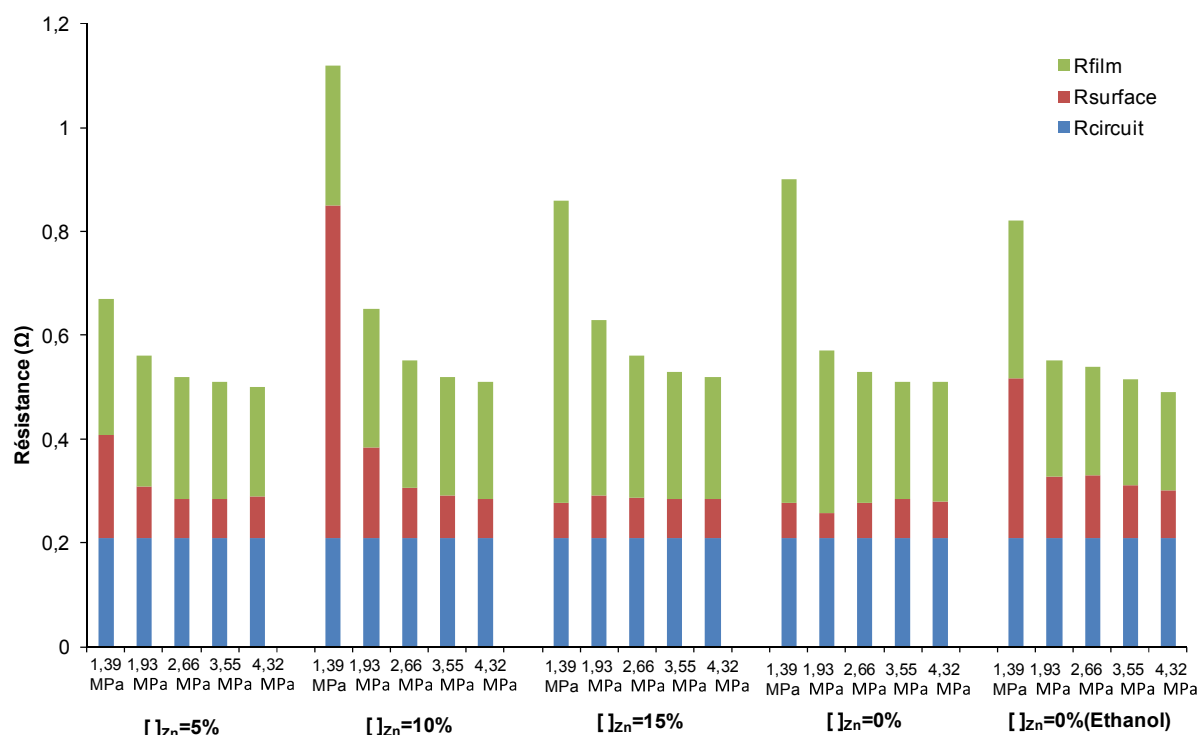


Figure 31 : R<sub>Film</sub>, R<sub>Surface</sub> et R<sub>Circuit</sub> en fonction de l'échantillon et de la pression

Cette figure récapitule de nombreux résultats vus précédemment (baisse de R<sub>Totale</sub> et R<sub>Surface</sub> avec la pression, par exemple). De plus, il peut être noté que les résistances du circuit et de surface sont loin d'être négligeable par rapport à la résistance intrinsèque du film R<sub>Film</sub>.

#### 4. Cycles successifs

Dans cette dernière partie, l'étude s'est portée sur l'influence de cycles successifs. Pour cela, cinq cycles consécutifs (consigne triangulaire entre 70 kPa et 4.63 MPa, période : 210 secondes) ont été appliqués sur les films. Les mesures de résistance et d'épaisseur ont

été effectuées lors des phases de compression. Les résultats sont présentés sur la Figure 32.

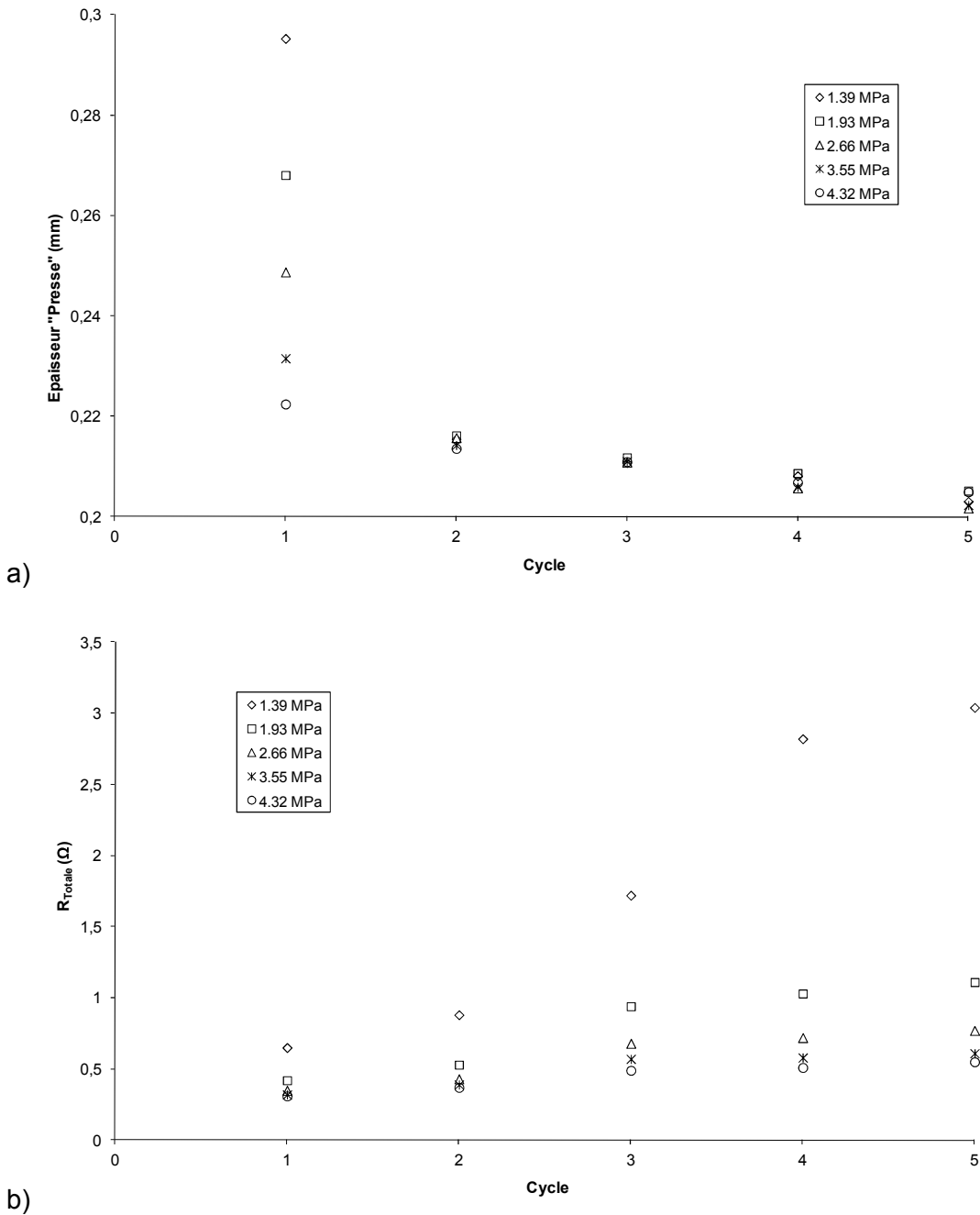


Figure 32 : Influence du nombre de cycle sur a) l'épaisseur ; b) la résistance, pour différentes valeurs de compression. [ ]<sub>Zn</sub>=15%

Quel que soit le cycle, plus la pression est importante, plus la résistance et l'épaisseur sont faibles. Ceci est cohérent avec les résultats précédents.

De plus, il peut être remarqué que lors du premier cycle, l'épaisseur diminue fortement avec la pression. Lors des cycles consécutifs, l'épaisseur diminue encore, mais l'écart est beaucoup moins important. A l'opposé, les valeurs de résistance augmente avec

l'augmentation du nombre de cycle, et ceci est d'autant plus important que la pression est faible. Ce résultat général a été constaté quel que soit l'échantillon ( $[ ]_{Zn}$ , solvant).

Ce phénomène de diminution de conductivité a aussi été constaté lors des essais de calandrage successifs. Dans ce cas présent, on peut proposer la même explication avec l'apparition de micro-fractures qui apparaissent lors des compressions successives.

## V. Enduction

Les parties précédentes ont permis l'étude de films à base de microfibrilles de cellulose et de particules de cuivre. Dans cette partie, l'objectif a été de réaliser non plus des supports conducteurs, mais de déposer notre formulation conductrice sur un support déjà existant. Pour cela, la même formulation à base aqueuse que celle utilisée pour préparer les films a été employée. En effet, les formulations à base d'éthanol ne sont pas utilisables dans ce cas, car la formulation n'a pas la forme d'un gel et la sédimentation des particules métalliques est alors trop rapide.

Les différentes méthodes d'enduction ont été classifiées suivant qu'il s'agissait d'une enduction libre, d'une enduction autocontrôlée ou d'une enduction pré-contrôlée. Pour l'enduction libre, le substrat est directement immergé dans un bain. Les techniques d'enduction autocontrôlée sont une évolution d'enduction libre dans le fait qu'il implique une enduction libre qui est par la suite contrôlée afin de réduire l'épaisseur de fluide ou atteindre des vitesses plus importantes. L'exemple le plus courant est l'enduction à l'aide d'une barre. Pour finir, les méthodes d'enduction pré-contrôlée permettent d'appliquer directement la quantité voulue de fluide sur le substrat. Ces techniques nécessitent l'utilisation d'une pompe de bonne qualité qui va alimenter une filière dans le but de distribuer le fluide de façon homogène sur toute la largeur désirée. De cette manière, l'épaisseur appliquée est facilement contrôlée par le rapport du débit linéaire en fonction de la vitesse du substrat. On peut citer l'enduction rideau (curtain coating) comme exemple de ce type de technologie.

Durant notre étude, un dispositif d'enduction de barre de type Mayer a été utilisé (enduction autocontrôlée). Il s'agit d'un applicateur de film automatique Elcometer 4340 (Figure 33).



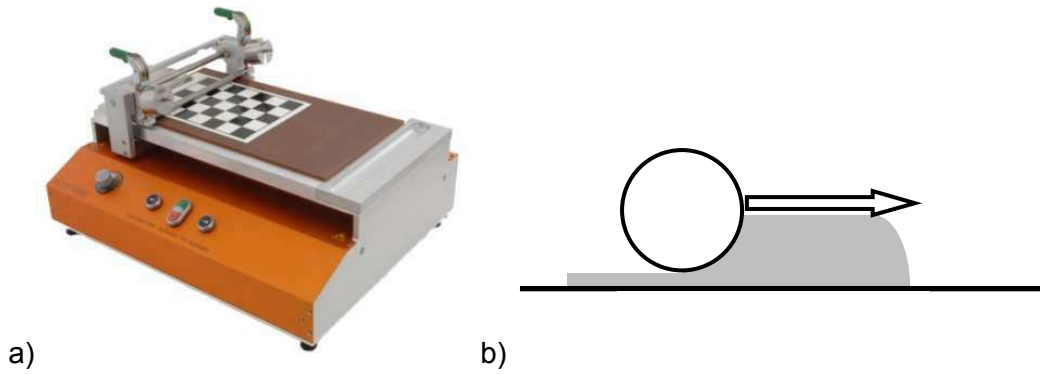


Figure 33 : a) Applicateur de film Elcometer 4340 ; b) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est relativement simple. La solution est déposée à l'avant de la barre. Ensuite, cette dernière est mise en mouvement et va ainsi permettre de contrôler l'épaisseur de la dépose.

## A. Rhéométrie

La viscosité est un paramètre important lors des procédés d'enduction. Des mesures de rhéométrie en géométrie plan-plan ont été effectuées sur nos formulations. L'impact de la dilution a également été examiné.

La première étude a consisté à s'intéresser au mélange Microfibrilles-Eau, sans présence de particules métalliques. Les mesures de viscosité ont été réalisées pour des cisaillements croissants puis des cisaillements décroissants à 25°C.

Les résultats sont présentés sur la Figure 34. La donnée C(MFC) correspond au ratio massique  $\frac{M_{MFC}}{M_{MFC} + M_{Eau}}$ .

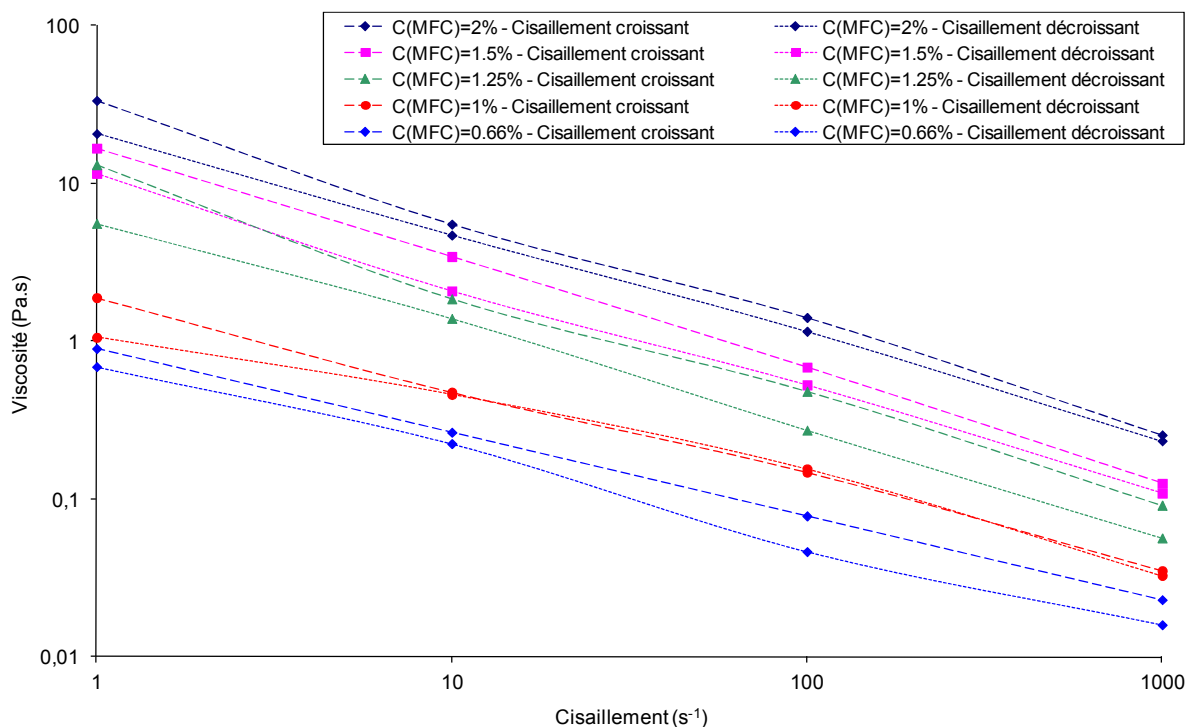


Figure 34 : Viscosité en fonction du cisaillement pour différents ratios C(MFC) et sens de variation du cisaillement. [ ]<sub>Métal</sub>=0%

Ces résultats montrent que pour des faibles concentrations en microfibrilles ( $C(MFC) \leq 1\%$ ) et des faibles cisaillements ( $>10 \text{ s}^{-1}$ ), les dispersions ont une viscosité de l'ordre du Pa.s. Avec l'augmentation du cisaillement, la viscosité diminue et un comportement rhéofluidifiant est constaté. Une augmentation de la concentration en microfibrilles entraîne une augmentation de la viscosité (un passage de C(MFC) de 1% à 2% une multiplication par 10 de la viscosité).

De plus, quelle que soit la concentration en microfibrilles, les différentes formulations ont toutes un comportement thixotrope (viscosité différente pour un même cisaillement selon si le cisaillement est croissant ou décroissant).

Après ces premiers résultats, l'ajout des particules métalliques a été examiné. La formulation de base est composée de 2% de MFCs. Les particules métalliques ont été ajoutées pour avoir [ ]<sub>Métal</sub> = 97%. Cette formulation a alors été diluée avec de l'eau et son impact a été examiné (Quelle que soit la dilution, [ ]<sub>Métal</sub> est toujours égal à 97%). Avant dilution, le taux massique de MFC est de 1.21% ( $T_{MFC}=1.21\%$ ), tandis que le pourcentage de matière sèche est de l'ordre de 40%. La valeur C(MFC) est toujours définie par le ratio

$$\text{massique} \frac{M_{MFC}}{M_{MFC} + M_{Eau}}.$$

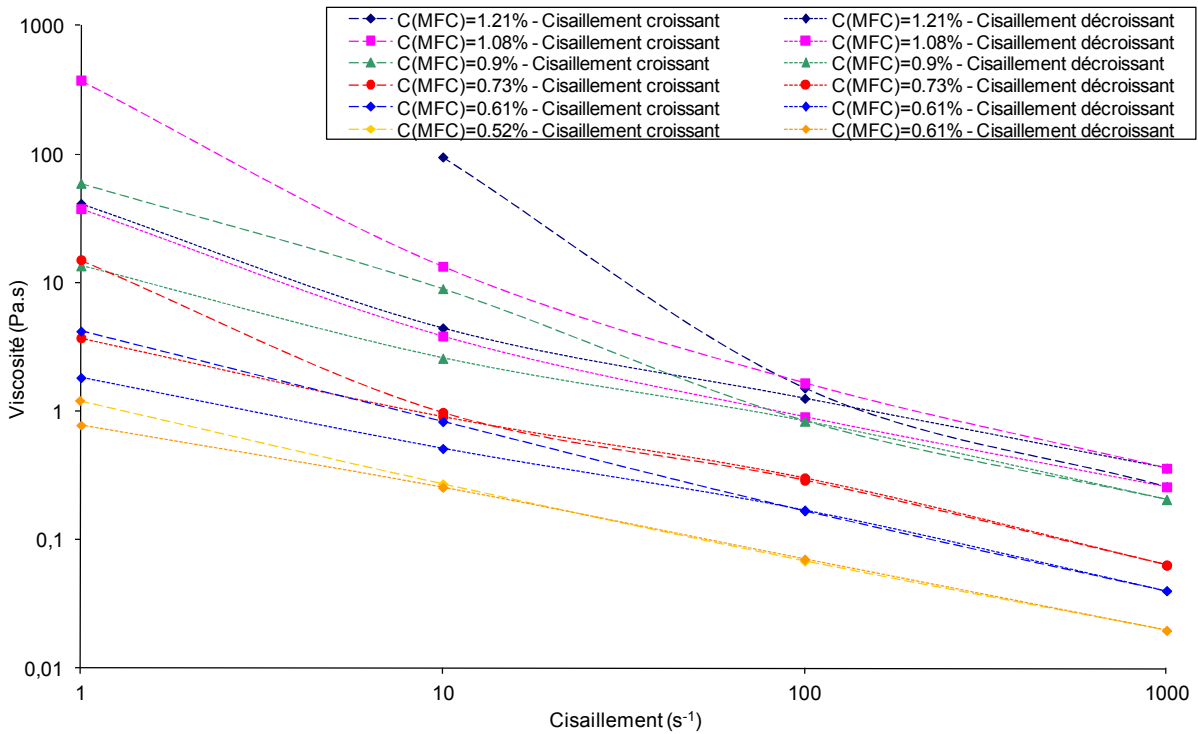


Figure 35 : Viscosité en fonction du cisaillement pour différents ratios C(MFC) et sens de variation du cisaillement.  $[\eta]_{\text{Métal}}=97\%$

La mesure de viscosité pour C(MFC)=1.21% à  $1 \text{ s}^{-1}$  n'a pas pu être effectuée en raison d'une viscosité trop importante. On constate que tout comme pour les formulations sans particules, les formulations avec particules ont un comportement rhéofluidifiant et thixotrope. Il peut être noté que globalement l'ajout de particules pour un ratio C(MFC) fixé n'a pas d'impact notable sur la viscosité des dispersions dans la gamme de concentration en MFC et cuivre étudiée.

## B. Dépose avec l'Elcometer

Des premiers tests d'enduction ont été effectués en laissant la barre de Mayer lisse en contact avec le support. Quel que soit le niveau de dilution, la viscosité est trop importante et la "pâte" est poussée par la barre sans qu'il y ait une dépose de matière.

Pour résoudre ce problème, la barre a été surélevée (Figure 36).

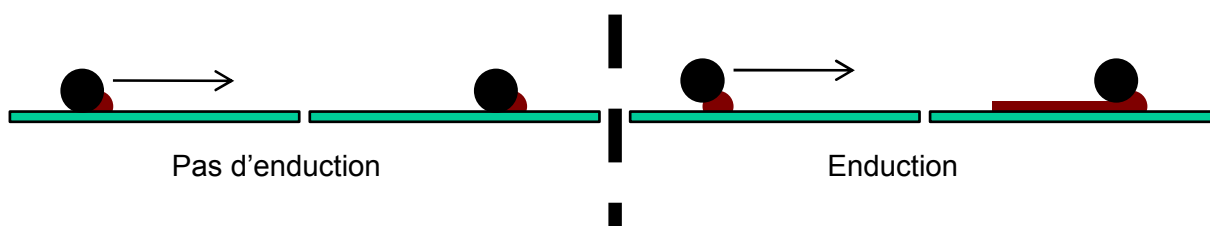


Figure 36 : Schéma expliquant la nécessité de surélever la barre pour avoir un dépôt

### 1. Support

En raison, de la faible concentration en matière sèche (40% ou moins), les formulations sont composées d'une majorité d'eau. Afin d'avoir un support qui ne se dégrade pas trop à cause de cette surabondance de liquide, un support de type cartonnette a été utilisé (320  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 250  $\text{g.m}^{-2}$ ).

### 2. Résultats

Les formulations présentées dans le Tableau 2 ont été testées. L'épaisseur entre la barre et le support a été fixée à 950  $\mu\text{m}$ . La vitesse de la barre est de 5  $\text{cm.s}^{-1}$ .

$T_{\text{MFC}}$ (%)	1.21	1.08	0.9	0.66	0.5
Matière sèche (%)	40.3	36	30	22	16.7
Enduction	Non réussie	Non réussie	Non réussie	Réussie	Réussie

Tableau 2 : Influence du taux massique en MFC sur la réussite de l'enduction. [ $\text{Cu}$ ]=97%

Pour un taux de matière sèche trop important, l'enduction n'est pas réussie. En effet, des zones se retrouvent non couvertes lors de l'enduction. La dépose est favorisée lorsque la viscosité est plus faible. Les enductions sont réussies à partir d'un taux de matière sèche de 22%. D'après la Figure 35, à cette concentration et avec cette vitesse de barre, la viscosité se situe aux alentours de 3  $\text{Pa.s}$  (Cisaillement = 5  $\text{s}^{-1}$ ).

Cependant, le fait de diluer entraîne, outre l'apport supplémentaire d'eau, une diminution de la quantité de matière sèche dans la formulation. Cela peut entraîner une dégradation du support. De plus, il peut alors être obligatoire de faire plusieurs passages successifs pour obtenir un dépôt suffisant. Par la suite, un taux de matière sèche optimal de 22% a été utilisé.

Avec ces paramètres, les enductions ont une épaisseur proche de 150  $\mu\text{m}$  (mesurée avec un micromètre) après l'élimination de l'eau (absorption par le support et évaporation). Les mesures de conductivité réalisées avec l'appareil 4-pointes sont nulles. Un traitement Corona ( $I=245 \text{ mA}$ ,  $v=5 \text{ m.s}^{-1}$ , 5 passages) a permis d'obtenir une conductivité très faible pouvant atteindre  $10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$  ( $R_S=6.8 \cdot 10^7 \Omega/\text{sq}$ ).

Afin d'augmenter la valeur de conductivité, ces échantillons ont été calandrés ( $9 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Ceci a permis de réduire par 500 000 la valeur de résistance surfacique pour atteindre  $140 \Omega/\text{sq}$ .

Pour déterminer la conductivité des échantillons, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la couche conductrice. L'appareil Alicona présente sur la Figure 37 des images obtenues à l'interface entre une zone enduite et une zone non-enduite.

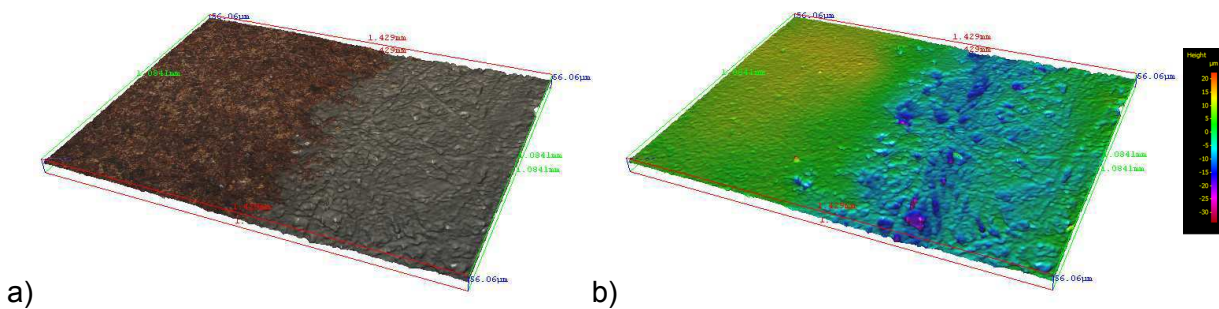


Figure 37 : Image Alicona a) Optique ; b) Topographique à l'interface de la zone enduite et de la zone non-enduite après calandrage

Sur la surface considérée de  $1 \text{ mm}^2$ , l'appareil Alicona indique une valeur moyenne de l'épaisseur de  $15 \mu\text{m}$ , confirmées par les mesures effectuées avec un micromètre.

Des observations en coupe au MEB ont alors été effectuées. Elles sont présentées sur la Figure 38.

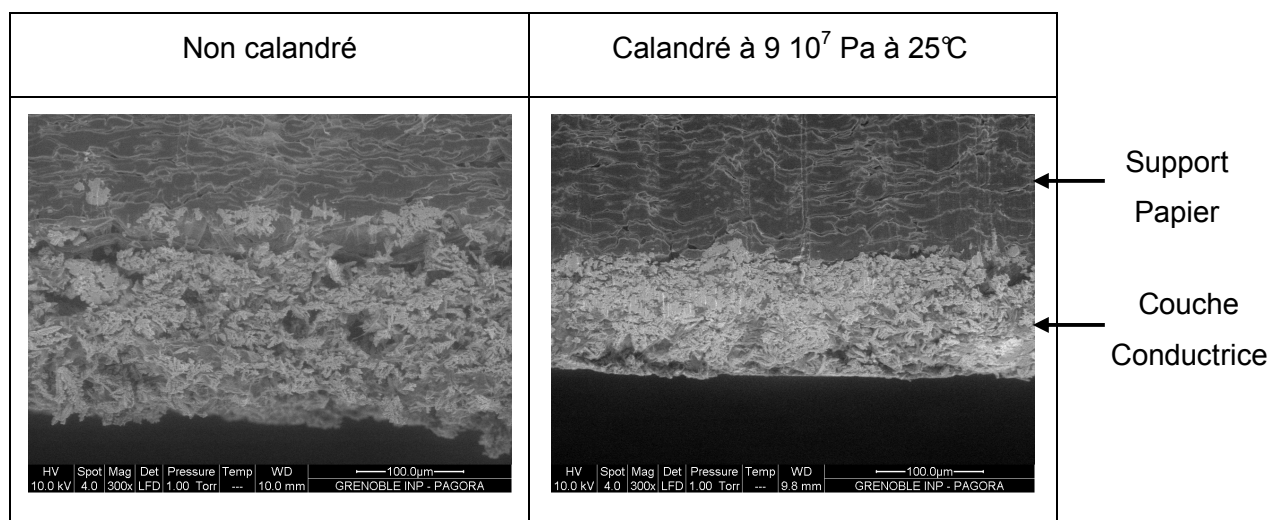


Figure 38 : Images MEB d'échantillons enduits avec et sans calandrage.

Les vues en coupe des échantillons calandrés et non calandrés montrent que le calandrage entraîne bien une diminution de l'épaisseur de la couche conductrice. En effet, l'épaisseur de la couche de cuivre a été divisée par 2 environ (150 à 75  $\mu\text{m}$ ) après l'opération de calandrage. Cette épaisseur est plus importante que celle mesurée grâce au micromètre. Une hypothèse est que lors du calandrage, une partie des particules métalliques sont incrustées dans le support papier ce qui sous-estime sa valeur lorsqu'on la calcule par différence de l'épaisseur du support enduit et vierge.

En considérant l'épaisseur de 75  $\mu\text{m}$  plus proche de la réalité, la conductivité calculée approche les 1000  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Le Tableau 3 récapitule les différents résultats obtenus.

	Enduction	Enduction + Corona	Enduction + Calandrage	Enduction + Corona + Calandrage
Résistance ( $\Omega/\text{sq}$ )	$\infty$	$6.8 \cdot 10^7$	3200	140
Epaisseur couche ( $\mu\text{m}$ )	150	150	75	75
Conductivité ( $\text{S}/\text{m}$ )	Non mesurable	$10^{-4}$	4.2	1000

Tableau 3 : Résistance et conductivité selon différents traitements après l'enduction

A la vue de ces résultats, il semble que l'opération la plus performante pour doper les propriétés de conduction de notre matériau soit avant tout le calandrage. En effet, il permet d'atteindre des valeurs de conductivités 42 000 fois supérieures entre un support traité et un support calandré (respectivement  $10^{-4}$  et 4.2 S/m).

Il ressort aussi que l'effet couplé de ces deux traitements est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'atteindre une conductivité maximale de 1000 S/m.

### C. Mesures de cohésion de la couche : Scott-bond

L'enduction a permis de déposer un film conducteur sur un support fibreux. Dans le but de caractériser la cohésion entre le film conducteur et le support, des mesures Scott-Bond ont été effectuées. Ce procédé est couramment utilisé pour caractériser la cohésion interne des papiers (mesurée en  $J.m^{-2}$ ). Le principe est le suivant (Figure 39). L'échantillon est collé à l'aide d'un scotch double-face entre deux supports métalliques dont l'un est en forme d'équerre. L'ensemble est mis sous pression à 100 psi (=690 kPa) pendant 3 secondes (norme T569 om-09). Ensuite, un pendule vient frapper l'équerre et l'appareil mesure l'énergie massique nécessaire pour casser la cohésion du matériau. La mesure est valable à condition que la délamination ait bien eu lieu dans le cœur de l'échantillon (et pas entre l'échantillon et le scotch).

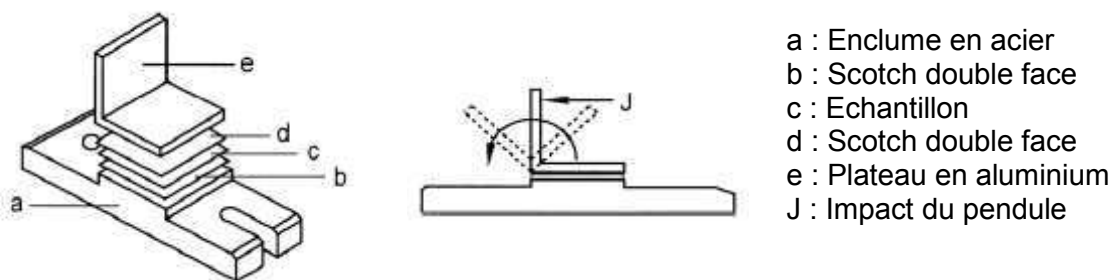


Figure 39 : Schéma de principe de la mesure Scott Bond

Les premiers échantillons mesurés ont été les films conducteurs (sans le support) obtenus par filtration, puis les supports fibreux enduits par la couche conductrice.

#### 1. Films

La Figure 40 présente les résultats obtenus pour les différents films réalisés par filtration.

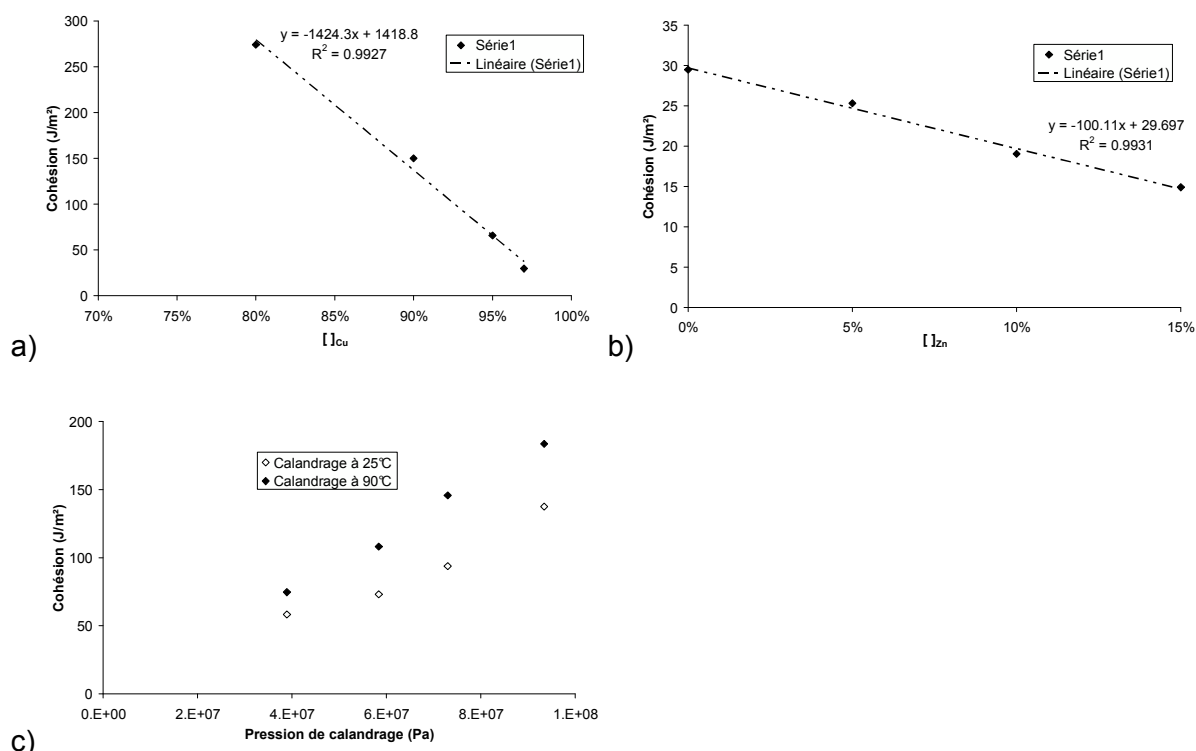


Figure 40 : Mesures Scott-Bond. Influence a) du ratio [ ]Cu , b) du ratio [ ]Zn pour [ ]Métal=97% et c) de la pression et de la température de calandrage pour [ ]Cu=97%.

La Figure 40a montre une valeur de cohésion des films variant entre 275 et 30 J.m<sup>-2</sup>. La cohésion des films diminue avec l'augmentation du ratio [ ]Cu. Ce résultat est cohérent car une augmentation du ratio [ ]Cu sous-entend une diminution de la concentration en microfibrilles. Il peut être noté que la cohésion de papiers courants varie entre 100 et 300 J.m<sup>-2</sup>. Nos films, bien qu'ayant une faible concentration en fibres, présentent une cohésion du même ordre que celle de papiers standards.

Pour des films avec un ratio de [ ]Métal égal à 97% (Figure 40b), il peut être noté que plus la proportion de zinc augmente, plus la cohésion diminue (de 30 à 15 J.m<sup>-2</sup>). Cela peut être expliqué par la différence de densité entre le cuivre et le zinc (8.93 contre 7.15). Le zinc étant moins dense, cela entraîne un volume de matière supplémentaire lors de l'augmentation du ratio de zinc. Dans ce cas, la concentration volumique en fibre est donc plus faible, d'où une cohésion plus faible. La différence de forme des particules (sphériques pour le zinc, dendritiques pour le cuivre) est un élément qui peut également justifier cette variation.

Le dernier graphe (Figure 40c) présente l'évolution de la cohésion des films à base d'éthanol ayant été calandrés. L'impact de la pression et de la température de calandrage ont été examinés. Il est constaté que l'augmentation de la température et de la pression de calandrage entraîne une augmentation de la cohésion des films.



## 2. Support Enduits

Après avoir mesuré les propriétés de cohésion des films seuls, nous nous sommes intéressés aux supports enduits d'une couche conductrice composée de microfibrilles et de particules de cuivre. Les résultats sont présentés sur la Figure 41. L'influence de la pression et de la température de calandrage a été observée.

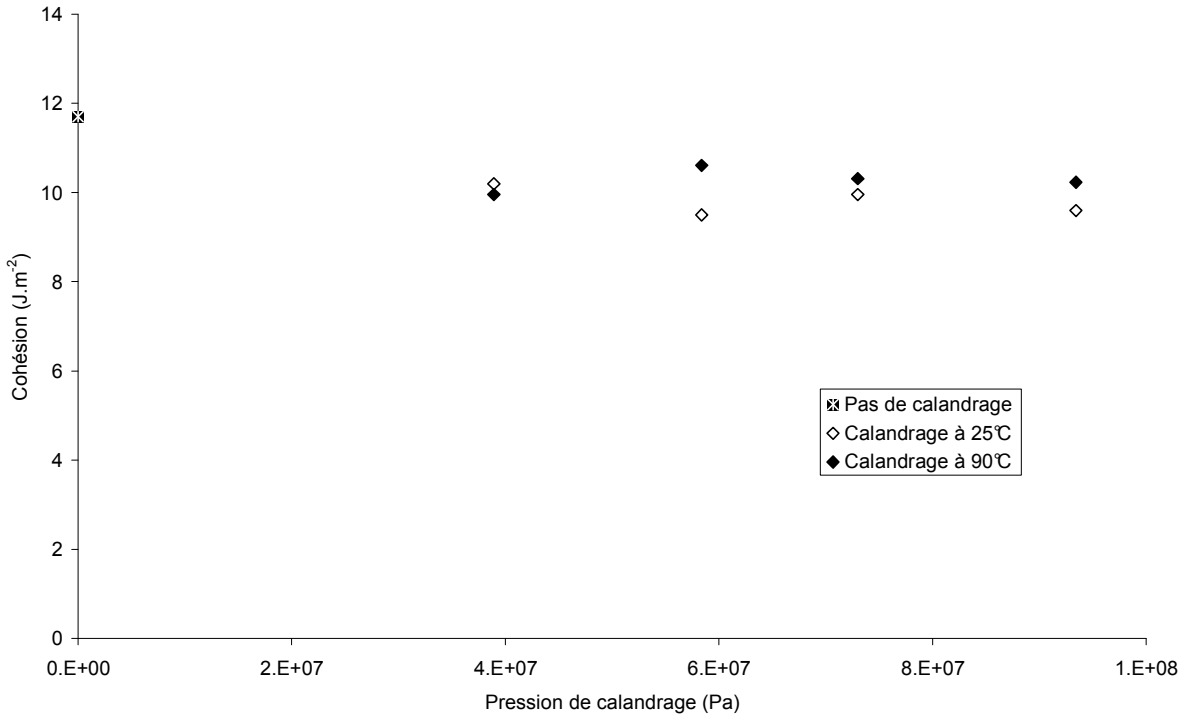


Figure 41 : Mesures Scott Bond de films enduits d'une couche conductrice. Influence de la pression et de la température de calandrage. [ $\rho_{Cu}$ ]=97%

Le support fibreux a une cohésion de 61.7  $J.m^{-2}$ . Les mesures de cohésion des films enduits sont de l'ordre de 10  $J.m^{-2}$  et correspondent à la cohésion entre le support fibreux et le film conducteur. Ceci a été confirmé par l'observation, lors des mesures, de la délamination à l'interface entre les deux couches.

De plus, il peut être constaté que le fait de calandrer (avec ou sans température) n'améliorait pas les valeurs de cohésion dans la gamme de température étudiée.

## VI. Impression par procédé sérigraphique

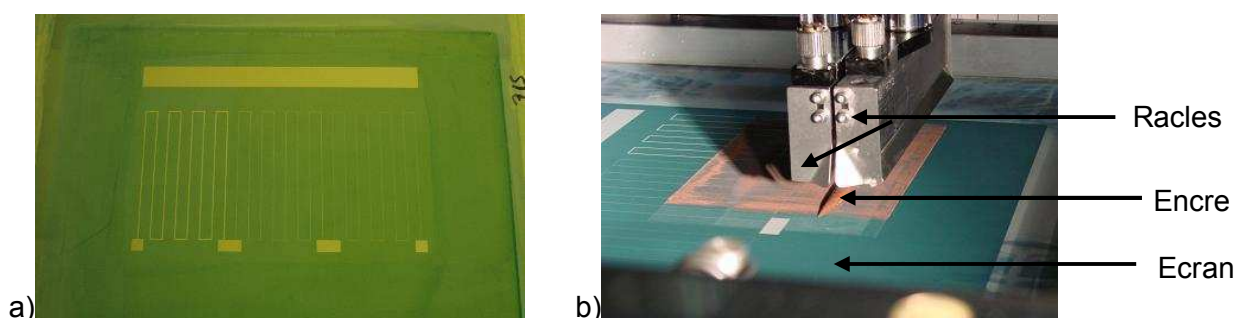
Les résultats précédents ayant montré que l'enduction était possible, des essais d'impression par procédé sérigraphique ont été effectués. Un support identique à celui des

essais d'enduction a été utilisé (V.B.1). La formulation sélectionnée est la même que celle des essais d'enduction ( $[ ]_{Cu} = 97\%$ ,  $Taux_{Matière\ Sèche} = 22\%$ ).

Les conditions d'impressions ont été les suivantes :

- Pression racle : 10 kg
- Hors contact : 0 mm
- Vitesse de la racle :  $50\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$
- Vitesse de démoulage :  $3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$
- Nombre d'impressions successives : de 1 à 10

La Figure 42 présente des photographies de l'écran utilisé, ainsi que du procédé d'impression en fonctionnement.



**Figure 42** : Photographies : a) Ecran de sérigraphie ; b) Impression sérigraphique

## A. Caractérisation des impressions

Le taux de matière sèche dans l'encre aqueuse est de 22%. Il a été constaté que au fur et à mesure des passages, le taux en matière sèche de l'encre sur l'écran augmentait. En effet, des mesures effectuées après 10 impressions successives a permis de déterminer un taux de matière sèche égal à 50%. Ce phénomène est explicable par le fait qu'au cours du dépôt de l'encre à travers les mailles de l'écran le fluide vecteur (l'eau) a tendance à être transférée préférentiellement par rapport aux matières solides. Ceci a pour effet d'augmenter la consistance de l'encre restant sur l'écran après le passage de la racle.

### 1. Surface

La Figure 43 présente des photographies des différents échantillons en fonction du nombre de passages successifs de la racle.

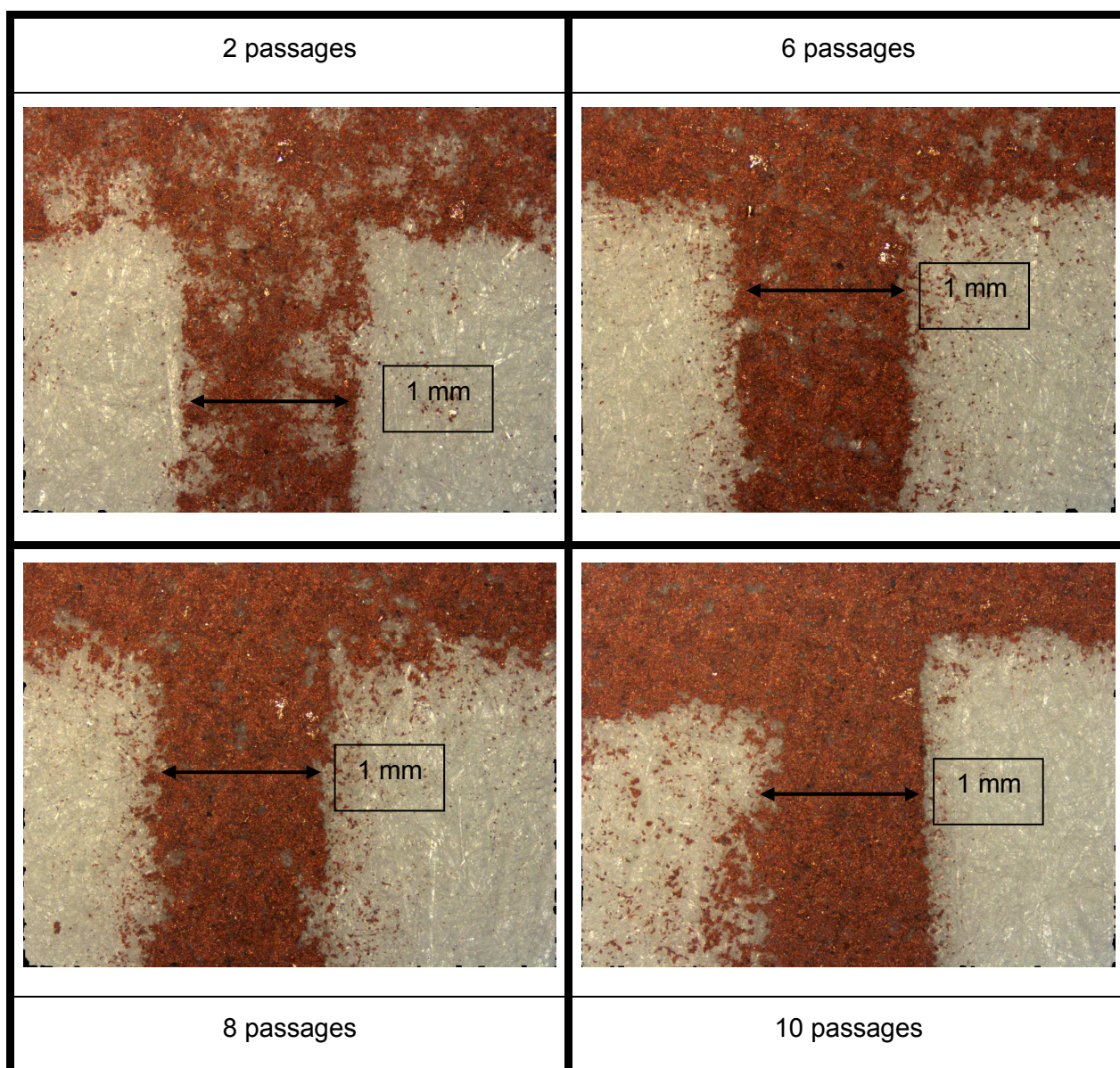


Figure 43 : Photographies d'impressions conductrices par procédé sérigraphique. Influence du nombre de passages.

A cette échelle, la photographie avec 2 passages montre que des particules de cuivre sont déposées sur le papier lors de l'impression, mais de manière inhomogène. A partir de 6 passages, une répartition plus ou moins homogène semble atteinte. Les impressions supplémentaires ne semblent pas avoir d'impact visuel notable sur la couverture du support.

Des images au MEB ont également été réalisées (Figure 44).

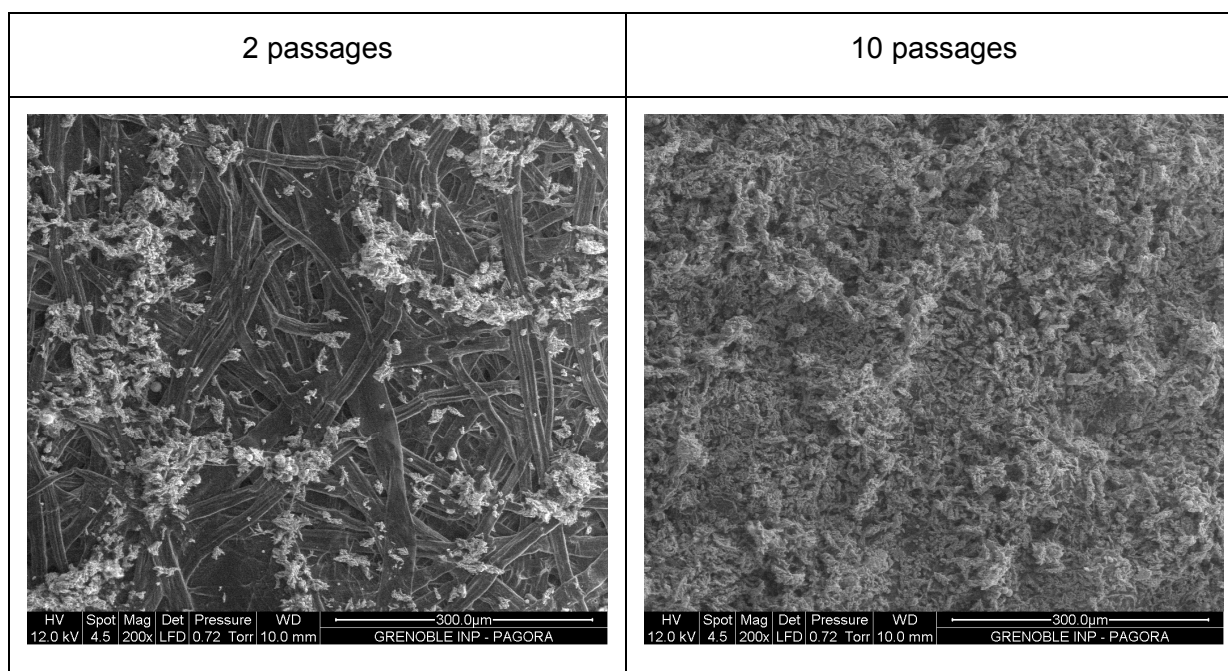


Figure 44 : Images MEB de la surface des imprimés en fonction du nombre d'impressions

Pour ces images, on change d'échelle, mais les résultats précédents sont confirmés. Pour 2 passages, des particules de cuivre sont déposées, mais les fibres du support peuvent être observées, ce qui indique une répartition inhomogène et incomplète du cuivre. Pour un nombre de passages plus important (10 impressions), les fibres ne sont plus visibles et cela permet à la surface du support imprimée d'être totalement recouverte par les particules métalliques.

## 2. Epaisseur de la couche imprimée

Pour mesurer l'épaisseur de l'impression, différentes méthodes ont été utilisées. La première a consisté à utiliser un micromètre MI.20. L'épaisseur du film a été obtenue en faisant la différence entre les épaisseurs « Support+Impression » et « Support vierge ». Les mesures sont effectuées sur un disque de 1 cm de diamètre. La Figure 45 présente les résultats obtenus en fonction du nombre d'impressions successives.

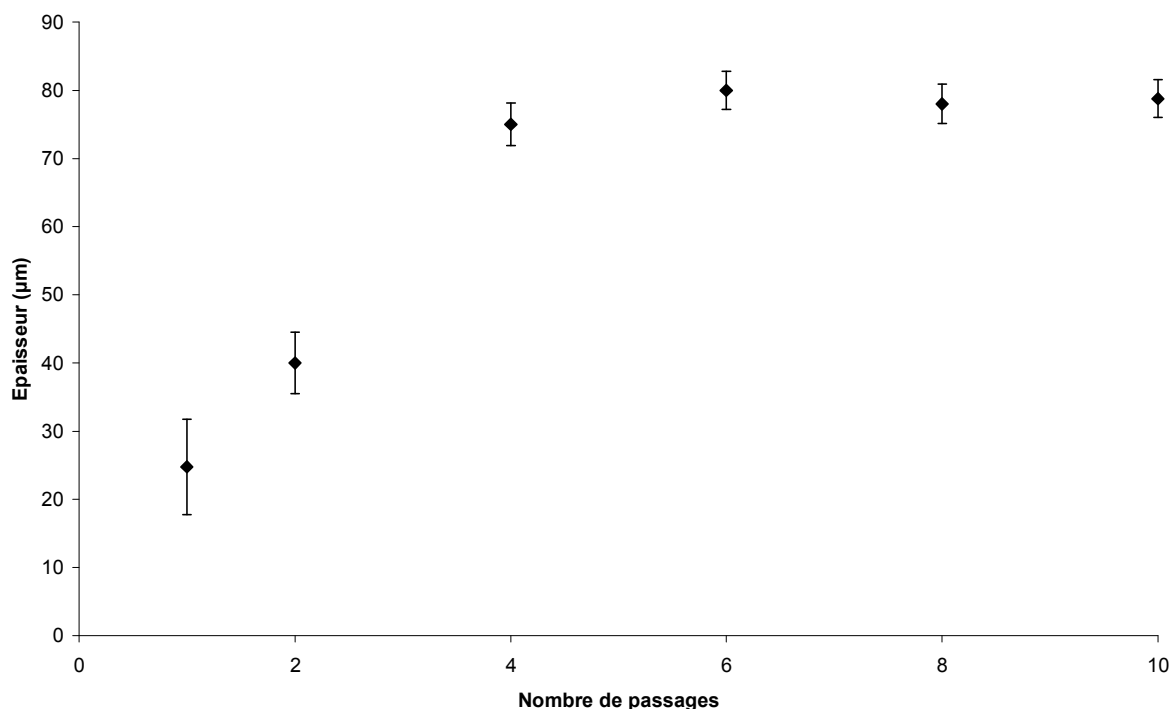


Figure 45 : Epaisseur (Micromètre) de l'impression en fonction du nombre de passages

Pour les premiers passages, l'épaisseur mesurée au micromètre augmente avec le nombre de passage. A partir de 4 passages, une épaisseur maximale d'environ 75 µm est atteinte et une augmentation du nombre de passages n'a alors plus d'influence sur cette épaisseur.

Cette épaisseur maximale est fixée par l'écran utilisé. En effet, les passages successifs vont peu à peu remplir l'écran d'encre. Lors du démoulage, une partie de l'encre va alors être transférée au support, tandis que l'autre partie restera dans les mailles de l'écran.

Des mesures ont également été effectuées grâce à l'appareil de topographie 3D sans contact Alicona. La Figure 46 présente les résultats obtenus pour des impressions avec 2 et 10 passages.

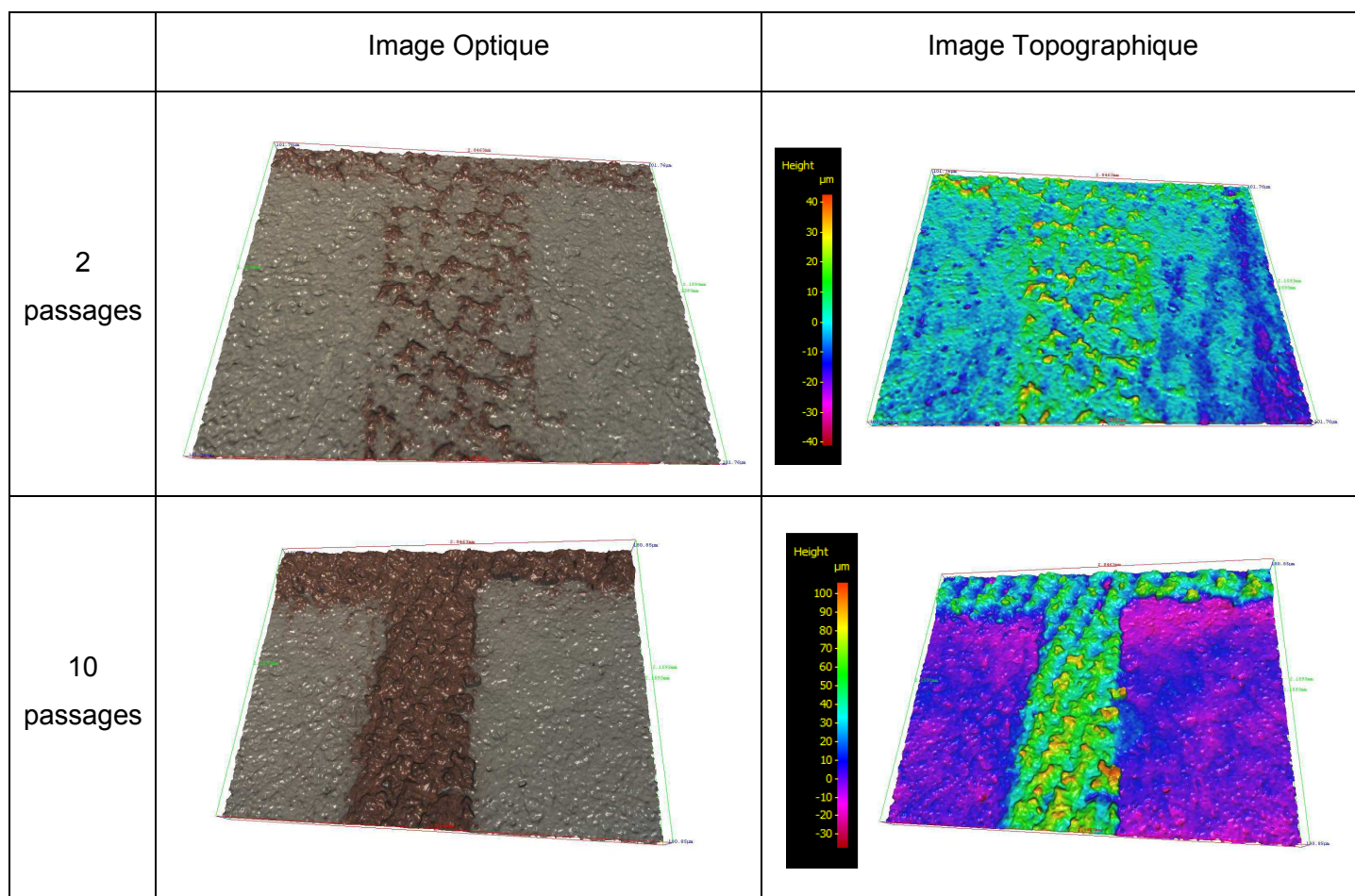


Figure 46 : Images optiques et topographiques d'échantillons imprimés. Influence du nombre de passages

Ces images confirment que lors des premiers passages, la dépose de cuivre est incomplète. Avec les passages successifs, l'épaisseur d'encre augmente. De plus, toute la surface se couvre de cuivre, mais de manière inhomogène. En effet, l'image topographique de l'échantillon avec 10 passages montre l'empreinte des mailles de l'écran. Les caractéristiques de l'écran donnent un angle des fils de  $22^\circ$ , cohérent avec les images obtenues. Ce phénomène est d'autant plus notable, que le nombre d'impressions augmente. L'épaisseur d'encre n'est donc pas homogène, même pour un nombre de passages important.

Il a également été possible de mesurer des épaisseurs moyennes de dépôt sur une surface de  $0.2 \text{ mm}^2$ . Les échantillons avec 10 passages, ont ainsi une épaisseur moyenne de dépôt de  $48 \text{ }\mu\text{m}$ . Ce résultat est cohérent avec les mesures réalisées avec le micromètre ( $75 \text{ }\mu\text{m}$ ). En effet, ici l'épaisseur correspond à une valeur moyenne sur la surface testée, alors que dans le cas précédent, il s'agissait d'une valeur maximale mesurée pour une pression de  $100 \text{ kPa}$  sur une surface d'environ  $78 \text{ mm}^2$ .

Ces mesures sont confirmées par des images MEB en coupe, qui présentent des épaisseurs de couche conductrice comprises entre 45 et 75  $\mu\text{m}$ , pour une longueur d'échantillon analysée de 300  $\mu\text{m}$  (Figure 47).

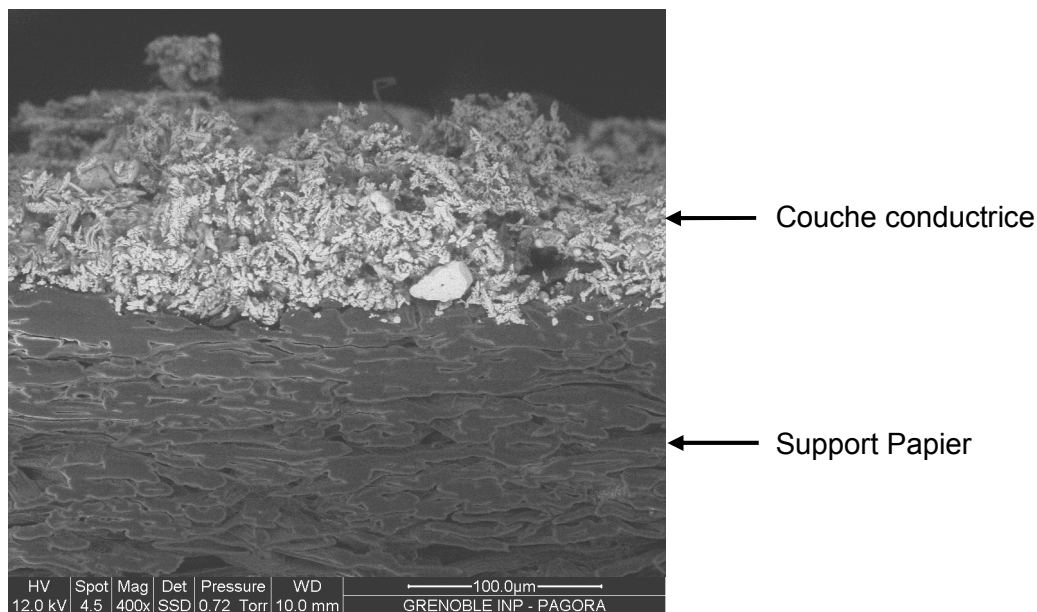


Figure 47 : Images MEB en coupe d'un échantillon imprimé après 10 passages

### 3. Conductivité

Des mesures de conduction électrique ont été effectuées avec l'appareil 4-pointes sur les aplats. Quel que soit le nombre de passage, la conductivité est nulle.

L'effet du traitement corona a alors été étudié ( $I=245 \text{ mA}$ ,  $v=5 \text{ m.s}^{-1}$ , 5 passages). Ce dernier a permis d'obtenir une résistance surfacique  $R_s$  de  $1.8 \cdot 10^4 \Omega/\text{sq}$ , pour l'échantillon à 10 passages. Cela correspond à une conductivité de  $1 \text{ S.m}^{-1}$  (en considérant l'épaisseur du film égale à 48  $\mu\text{m}$ ).

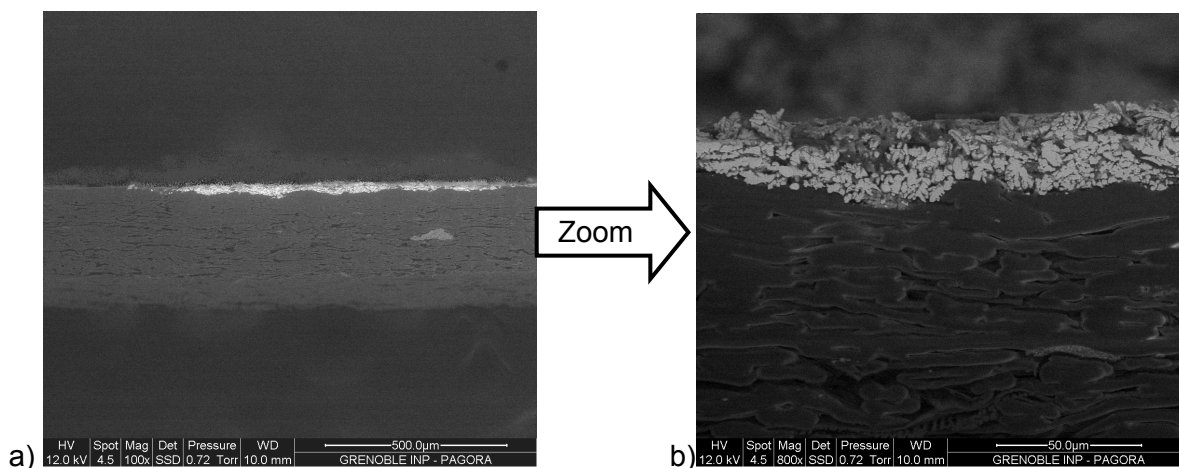
Remarque : les échantillons ayant moins de 10 passages d'impressions ne permettant pas d'obtenir une conduction homogène selon l'endroit de mesure, ces derniers ne seront donc pas présentés dans cette partie.

Afin de densifier la couche conductrice, un calandrage ( $9 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) a également été effectué sur les échantillons imprimés (sans traitement corona). Ceci a permis d'obtenir une résistance surfacique de  $10^8 \Omega/\text{sq}$ .

L'évaluation de l'épaisseur de la couche conductrice après calandrage a été réalisée à l'aide de 3 techniques de mesure différentes : micromètre, topo 3D sans contact et

visualisation MEB. Les 2 premières ont permis d'estimer l'épaisseur de la couche conductrice à une valeur moyenne de 6  $\mu\text{m}$ .

L'image en coupe au MEB, présentée sur la Figure 48, permet d'évaluer l'épaisseur à 25  $\mu\text{m}$ , confirmant ainsi le phénomène d'incrustation de la couche de cuivre dans le support fibreux déjà mis en évidence au cours de l'étude de l'enduction.



**Figure 48** : Image MEB en coupe. 10 passages, calandrage à  $9 \cdot 10^7$  Pa à 25°C

La Figure 48a permet de visualiser « l'affaissement » de la couche dans le support, tandis que la Figure 48b présente un grossissement au niveau de la couche.

L'évaluation de la couche conductrice dans le cas d'un échantillon imprimé calandré (sans traitement corona) permet obtenir une conductivité calculé de  $4 \cdot 10^{-4}$  S/m.

L'effet couplé des 2 traitements, permet quant à lui d'atteindre une conductivité de surface bien supérieur de 600 S/m.

Le Tableau 4 récapitule les différents résultats obtenus en fonction des différents traitements appliqués.



	Impression	Impression + Corona	Impression + Calandrage	Impression + Calandrage + Corona
Résistance ( $\Omega$ /sq)	$\infty$	$1.8 \cdot 10^4$	$10^8$	70
Epaisseur couche ( $\mu$ m)	48	48	25	25
Conductivité (S/m)	Pas de conductivité	1	$4 \cdot 10^{-4}$	600

**Tableau 4** : Résistance et conductivité selon différents traitements après l'impression. Echantillon : 10 passages

Dans le cadre d'un support imprimé, il semble que, contrairement à un support couché, le traitement corona soit le plus influent sur les propriétés de conductivité. Cela pourrait être expliqué par le fait que la racle du système de sérigraphie densifie plus la couche conductrice que la barre de meyer (cylindrique) utilisée lors de l'enduction. Ainsi l'effet du calandrage pour une couche déjà densifiée lors de la technique d'impression perd un peu de son efficacité au détriment du traitement corona.

## Conclusion

Dans cette partie, l'utilisation de microfibrilles de cellulose et de particules de cuivre pour la réalisation de matériaux conducteurs électriques a été étudiée. Au cours d'une première étape, des films autoportants, pour une fonctionnalisation en masse du matériau, ont été réalisés. L'impact du ratio de cuivre ( $[ ]_{Cu} = \frac{M_{Cu}}{M_{Cu} + M_{MFC\ Sec}}$ ) sur la conductivité par mesure 4-pointes a été examiné. Un ratio optimal  $[ ]_{Cu}=97\%$  a permis d'obtenir une conductivité de 1 S/m. L'application d'un traitement de surface corona permet de diminuer l'impact du phénomène d'oxydation des particules de cuivre et se traduit par une augmentation de la conductivité jusqu'à 75 S/m.

De plus, l'ajout de particules de zinc a permis de limiter le phénomène d'oxydation se produisant lors de l'élaboration par voie aqueuse du film conducteur. Un ratio  $[ ]_{Zn} = \frac{M_{Zn}}{M_{Zn} + M_{Cu}}$  égal à 5% permet ainsi d'obtenir une conductivité de 2500 S/m. Le remplacement de l'eau de la formulation par de l'éthanol a aussi été étudié et a permis de limiter cette oxydation. L'application d'un calandrage (couplé ou non à de la chaleur) entraînant une densification des films a permis d'atteindre une conductivité allant jusqu'à 70 000 S/m.

Les propriétés de ces films ont aussi été caractérisées (essais de traction). Elles mettent en évidence les très bonnes caractéristiques mécaniques obtenues avec un taux très faible de microfibrilles. De plus, il a été montré que l'opération de calandrage ne dégradait pas les propriétés mécaniques des films conducteurs, dans la gamme de pressions appliquées.

La deuxième partie de ce chapitre concerne l'élaboration d'une encre conductrice aqueuse, à base de particules de cuivre et de microfibrilles comme liant, Ceci afin de pouvoir proposer une technique de fonctionnalisation de surface d'un support lignocellulosique existant. Les caractérisations rhéologiques ont permis de formuler une encre compatible avec les procédés d'enduction et d'impression sérigraphique.

Dans les deux cas, les supports fonctionnalisés présentent des propriétés de conduction qui sont favorisées par une opération de densification de la couche conductrice (calandrage) suivi d'un traitement corona.

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées pour l'amélioration du procédé. En particulier, une optimisation du support d'impression, ainsi que du séchage

après impression pourraient se révéler très importants. Pour finir, l'étude du vieillissement des imprimés et plus particulièrement leur résistance à l'oxydation pourrait être au centre d'un développement ultérieur.

## Bibliographie

- [1] H. Sehaqui, A. Liu, Q. Zhou, et L. A. Berglund, « Fast Preparation Procedure for Large, Flat Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures », *Biomacromolecules*, vol. 11, n<sup>o</sup>. 9, p. 2195-2198, 2010.
- [2] M. E. Malainine, M. Mahrouz, et A. Dufresne, « Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell », *Composites Science and Technology*, vol. 65, n<sup>o</sup>. 10, p. 1520-1526, août 2005.
- [3] M. Pääkkö et al., « Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels », *Biomacromolecules*, vol. 8, n<sup>o</sup>. 6, p. 1934-1941, juin 2007.
- [4] T. E. Graedel, K. Nassau, et J. P. Franey, « Copper patinas formed in the atmosphere-I. Introduction », *Corrosion Science*, vol. 27, n<sup>o</sup>. 7, p. 639-657, 1987.
- [5] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*, 84<sup>e</sup> éd. CRC, 2003.
- [6] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, et A. Atrens, « Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper », *Corrosion Science*, vol. 48, n<sup>o</sup>. 9, p. 2480-2509, sept. 2006.
- [7] J. Covino et B. S., *ASM Handbook: Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection*, 10<sup>e</sup> éd. ASM International, 2003.
- [8] Z. . Horváth et al., « Enhancement of oxidation resistance in Cu and Cu(Al) thin layers », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 148, n<sup>o</sup>. 1-4, p. 868-871, janv. 1999.
- [9] S. Nakatsuka, I. Nakate, et T. Miyano, « Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes », *Desalination*, vol. 106, n<sup>o</sup>. 1-3, p. 55-61, août 1996.
- [10] H. Raebiger, S. Lany, et A. Zunger, « Origins of the p -type nature and cation deficiency in Cu<sub>2</sub> O and related materials », *Physical Review B*, vol. 76, n<sup>o</sup>. 4, p. 045209, juill. 2007.
- [11] M. O'Keeffe et W. J. Moore, « Electrical Conductivity of Monocrystalline Cuprous Oxide », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 35, n<sup>o</sup>. 4, p. 1324, 1961.
- [12] I. Sakata, M. Morita, N. Tsuruta, et K. Morita, « Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, n<sup>o</sup>. 7, p. 1251-1258, août 1993.
- [13] Q. C. Sun, D. D. Zhang, et L. C. Wadsworth, « Corona treatment on polyolefin films », *Tappi Journal*, vol. 81, n<sup>o</sup>. 8, p. 177-183, 1998.
- [14] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*, 88<sup>e</sup> éd. CRC Press, 2007.
- [15] M. Henriksson, L. A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, et T. Nishino, « Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness », *Biomacromolecules*, vol. 9, n<sup>o</sup>. 6, p. 1579-1585, juin 2008.
- [16] D. Guérin, V. Morin, D. Chaussy, E. Tourette, E. Darque-Ceretti, et E. Felder, « Influence of paper on calender nip pressure distribution », presented at the 22nd PTS Coating Symposium, Baden Baden, Allemagne, 2005.
- [17] D. Guérin et D. Chaussy, « Calandrage des papiers - Paramètres de calandrage et propriétés des papiers », *Techniques de l'ingénieur*, 2009.

- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8<sup>e</sup> éd. Wiley, 2004.
- [19] I. Siró et D. Plackett, « Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review », *Cellulose*, vol. 17, n<sup>o</sup>. 3, p. 459-494, juin 2010.
- [20] S. Iwamoto, W. Kai, A. Isogai, et T. Iwata, « Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy », *Biomacromolecules*, vol. 10, n<sup>o</sup>. 9, p. 2571-2576, 2009.
- [21] Z. Koran et D. P. Kamden, « The bending stiffness of paperboard », *Tappi Journal*, vol. 72, n<sup>o</sup>. 6, p. 175-179, 1989.
- [22] S. Laroze, *Mécanique des structures*. Editions Cépaduès, 2005.
- [23] A. Iwatake, M. Nogi, et H. Yano, « Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid », *Composites Science and Technology*, vol. 68, n<sup>o</sup>. 9, p. 2103-2106, juill. 2008.
- [24] A. N. Nakagaito et H. Yano, « Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers », *Cellulose*, vol. 15, n<sup>o</sup>. 2, p. 323-331, sept. 2007.
- [25] A. N. Nakagaito et H. Yano, « The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose », *Cellulose*, vol. 15, n<sup>o</sup>. 4, p. 555-559, mars 2008.
- [26] H. Goto, « Electrically conducting paper from a polyaniline/pulp composite and paper folding art work for a 3D object », *Textile Research Journal*, vol. 81, n<sup>o</sup>. 2, p. 122 -127, janv. 2011.

# **Conclusions - Perspectives**



Le contexte général de cette étude s'inscrit dans la problématique de l'élaboration de matériaux fonctionnalisés. Pour ce faire différentes voies sont possibles, soit une fonctionnalisation dans la masse soit à la surface du support. A cet effet, l'utilisation de matériaux lignocellulosiques peut être envisagée :

- comme la matrice supportant les éléments actifs (fonctionnalisation de masse)
- comme constituants de la couche fonctionnalisée destinée à être déposée à la surface du matériau à traiter.

La première partie de cette étude porte donc sur l'élaboration d'encre aqueuses à base de nanoparticules de polymères semi-conducteurs photoluminescents plus particulièrement destinées au procédé d'impression flexographique.

Les expérimentations réalisées ont montré que la photoluminescence des dispersions de nanoparticules de PFFO était contrôlée par la taille des particules. Une diminution de leur taille en dessous de 150 nm entraîne une suppression progressive de la bande d'émission de l'excimère avec un déplacement de la couleur du jaune vers le bleu. Ce phénomène est associé à la limitation de la structure ordonnée et de l'arrangement  $\pi$ -stacking des molécules de PFFO.

La présence d'acétate butyrate de cellulose (CAB) dans la composition des nanoparticules produit le même effet que celui engendré par la modification de la taille des particules. En effet, le CAB limite les interactions entre les particules de PFFO et la formation de structures ordonnées et ainsi, réduit l'émission jaune caractéristique des excimères de PFFO. La décroissance de la bande d'émission de l'excimère observée lorsque la fraction massique de CAB augmente a été associée à la désorganisation du réseau des molécules de PFFO.

L'influence du vieillissement a également été étudiée. Un vieillissement à température ambiante accroît le phénomène de  $\pi$ -stacking des motifs de fluorénone. Ce phénomène a été associé à deux mécanismes possibles :

- une formation d'excimères due à la faible température de transition vitreuse du PFFO (-20°C) qui permet d'accroître la mobilité des molécules.
- et dans une moindre mesure à l'oxydation de certains motifs de fluorène en fluorénone.

Un phénomène de transfert d'énergie entre les motifs de fluorène et de fluorénone a également pu être observé. Il a été constaté qu'au maximum 50% de l'émission des



excimères de fluorénone était imputable à une excitation directe de la fluorénone. Cette valeur décroît d'autant plus que la taille des particules ou le ratio  $[ ]_{\text{PFFO}}$  diminue.

Pour être compatible avec le procédé d'impression flexographique, la formulation finale de la dispersion de nanoparticules de PFFO a nécessité l'ajout d'un liant polymérique. Ce dernier entraîne néanmoins, une modification de l'émission des supports imprimés par rapport à la dispersion initiale, principalement en raison de l'absorbance du polymère dans les faibles longueurs d'onde.

De plus, les encres élaborées présentent une forte sensibilité entre leur formulation (composition, taille de particules) et leur spectre d'émission qui constitue leur 'carte d'identité'. Ceci peut permettre une utilisation de cette encre fonctionnalisés dans les domaines de la sécurisation de documents et la lutte contre la contrefaçon.

La seconde partie de cette étude concerne la réalisation de films conducteurs d'électricité constitués de microfibrilles de cellulose et de particules de cuivre ayant une taille de quelques microns à partir d'un procédé de filtration en voie aqueuse.

Les excellentes propriétés mécaniques des microfibrilles ont permis d'obtenir des films autoportants conducteurs ayant seulement 3% en masse de MFC. Cette valeur a permis d'obtenir une conductivité de l'ordre de  $10 \text{ S.m}^{-1}$ .

L'application d'un traitement de surface Corona, permettant de réduire la couche d'oxyde formée à la surface, s'est traduit par une augmentation de la conductivité du film ( $.80 \text{ S.m}^{-1}$ ). Il est à noter que ce traitement, lorsqu'il est appliqué sur une seule face, entraîne une augmentation de conductivité des deux côtés du film (grâce à la grande porosité des films). Cependant, cette augmentation de la conductivité ne se conserve pas au cours du temps et la couche d'oxyde se reforme à la surface des particules.

Dans ce contexte, l'ajout de particules de zinc, jouant le rôle d'anode sacrificielle, a également permis de limiter l'oxydation du cuivre et ainsi d'accroître la conductivité électrique des films. Pour un ajout de 5% en masse de zinc, une conductivité surfacique des films de  $2500 \text{ S.m}^{-1}$  a pu être obtenue.

Cette formulation ne permet cependant pas d'obtenir des films de conductivité stable au cours du temps. Un nouveau protocole d'élaboration des films a donc été mis en place afin de limiter l'oxydation du cuivre. Lors de la formation par filtration du film, le fluide porteur (eau) a été remplacé par de l'éthanol. Cette modification entraîne néanmoins la formation d'un matelas moins dense qui nécessite une opération de calandrage afin d'améliorer les contacts entre les particules conductrices. Ceci a permis d'atteindre une valeur de

conductivité de  $75000 \text{ S.m}^{-1}$  tout en maintenant les bonnes propriétés mécaniques des films autoportants.

La suite de cette étude s'est ensuite attachée à produire un matériau lignocellulosique présentant des propriétés de conductivité uniquement en surface, contrairement aux films réalisés précédemment. Pour ce faire, une 'encre' aqueuse conductrice élaborée à partir des mêmes constituants de base (cuivre, MFC) a été formulée afin d'être compatible notamment avec le procédé d'impression sérigraphique. Les opérations couplées de calandrage et de traitement corona ont permis l'obtention d'un papier conducteur ( $600 \text{ S.m}^{-1}$ ) à bas coût.

L'ensemble de ce travail a ainsi contribué à l'étude de la fonctionnalisation de matériaux cellulosiques pour les domaines de l'électronique imprimée. Des fonctionnalités de photoluminescence et de conductivité ont été ajoutées soit dans la masse ou soit à la surface de supports cellulosiques. De tels supports naturels, capables d'avoir des propriétés de photoluminescence ou de conductivité électrique, ouvrent la voie à de nouvelles applications à coût modéré, principalement en ce qui concerne la conductivité.





# Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs

## Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la fonctionnalisation de matériaux cellulosiques dans le domaine de l'électronique imprimée.

Une première approche a mis en évidence la possibilité d'imprimer des formulations aqueuses à base de nanoparticules de polymères semi-conducteurs photoluminescents. L'influence de la taille des nanoparticules, ainsi que leur composition (ajout d'un polymère dérivé de la cellulose) sur la couleur de l'émission a été mise en évidence. Les applications potentielles peuvent être l'élaboration de papiers sécurisés.

Une seconde approche s'est portée sur l'utilisation de microfibrilles de cellulose et de microparticules de cuivre afin d'élaborer des films composites conducteurs autoportants grâce aux excellentes propriétés mécaniques des microfibrilles. L'influence d'un calandrage (pression et température de calandrage) des films sur la conductivité électrique a en particulier été étudiée.

## Mots clés :

Photoluminescence, Conduction électrique, Cellulose, Impression, Film

## Summary

The context of this project is the cellulosic material functionalization in the printed electronic domain.

The first part highlighted the ability to print photoluminescent formulations. The aqueous dispersion was composed of semiconducting polymer nanoparticles. The influence of the size and the composition of the particles on the emission colour was studied. Security paper is one of the main potential application of these particles.

The second part dealt with the use of cellulose microfibrills and copper microparticles for the elaboration of conductive composite films. The films were self-supporting thanks to the high mechanical properties of the microfibrills. A calendering study was carried out on the electric conductivity of the films based on the influence of the pressure and the temperature of calendering

## Keywords :

Photoluminescence, Electrical conduction, Cellulose, Printing, Film